

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078163

(43)Date of publication of application : 22.03.1996

---

(51)Int.Cl. H05B 33/14

C09K 11/06

G09F 9/30

H05B 33/10

H05B 33/22

---

(21)Application number : 06-239348 (71)Applicant : KEMIPURO KASEI KK

(22)Date of filing : 07.09.1994 (72)Inventor : KIDO JUNJI

FUKUOKA NAOHIKO

---

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a stable light emitting layer without using solution application method by inserting a carrier recombining area control layer between a hole transport layer and an electron transport layer.

CONSTITUTION: A glass base 1 is coated with an ITO 2. A hole transport light emitting layer 3' having hole transporting property and a light emitting peak in blue violet area is evaporated thereon. A carrier recombining area control layer 4 is evaporated under vacuum, and a first electron transporting light emitting layer 5' having electron transporting property and a light emitting peak in insulating area is formed. A pigment dope layer 11 having a light emitting peak in red area is evaporated under

vacuum, and the second electron transporting light emitting layer 5' is again evaporated thereon. Finally, Mg and Ag are evaporated as a cathode electrode 6. In such an organic electroluminescent element, a DC voltage is applied with the ITO as an anode 2 and Mg:Ag as the cathode 6. A white emission having emission peaks in blue, green and red areas can be taken out.

---

[Date of request for examination] 21.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any**

**damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.
- 
- 

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] An organic electroluminescent element with the white luminescent color which is the organic electroluminescent element which carried out the laminating of the electronic transportability luminous layer which has the different luminescent color, and the electron hole transportability luminous layer to inter-electrode [ of a pair ] on both sides of the carrier recombination field control layer and by which luminescence of both an electronic transportability luminous layer and an electron hole transportability luminous layer was synthesized for the emission spectrum from a component including the blue field, green field, and red field of the light.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to claim 1 which is the layer which has the thickness to which said carrier recombination field

control layer was suitable for the recombination of a carrier starting by both the electron hole transportability luminous layer and the electronic transportability luminous layer.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to claim 1 or 2 doped with the coloring matter with which said electron hole transportability luminous layer and/or an electronic transportability luminous layer improve the whiteness degree of luminescence.

[Claim 4] The process of the organic electroluminescent element according to claim 1, 2, or 3 characterized by carrying out sequential formation of each of an electrode, an electron hole transportability luminous layer, carrier recombination field control layers, electronic transportability luminous layers, and cathode by the vacuum deposition method and/or the sputtering method on a substrate.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the organic electroluminescent element used for the flat-surface light source or a display device, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art] The organic electroluminescent element by which a luminous layer is constituted from an organic thin film attracts attention as what realizes the large area display device of a low-battery drive (for example, refer to drawing 6 ). The component which the component structure which carries out

the laminating of the organic layer from which carrier transportability differs is effective in efficient-izing of a component, and used the aluminum chelate complex for the electron hole transportation layer at low-molecular aromatic amine and an electronic transportability luminous layer is reported [C.W.Tang, Appl.Phys.Lett., 51, p.913 (1987)]. With this component, high brightness sufficient with the applied voltage not more than 10V for utilization of 1000 cd/m<sup>2</sup> has been obtained.

[0003] However, in the organic electroluminescent element which the above luminous layers become from a single ingredient, a luminous layer is monochromatic luminescence and cannot obtain luminescence from two or more different emission centers.

[0004] the coloring matter which has the luminescent color to which this problem differs from a luminous layer component in a luminous layer -- ultralow volume (0.2-0.5-mol%) -- it is solvable by doping partially. Tongues (Tang) are the phases which form the aluminum chelate layer which is a luminous layer of the above-mentioned two-layer structure component with a vacuum deposition method. By doping by carrying out vapor codeposition of the coloring matter in which red luminescence is shown, and controlling the dope location and the

amount of dopes It has succeeded in obtaining luminescence of the green from an aluminum chelate, and the red of dopant coloring matter from one component [C.W.Tang, J.Appl.Phys., 65, p.3610 (1989)]. However, since the aluminum chelate complex which is a host ingredient is a green illuminant, more, high blue luminescence of excitation energy level is not obtained with doping an aluminum chelate layer with coloring matter, therefore white luminescence is not obtained, either.

[0005] One person of this invention person has succeeded in obtaining white luminescence by making into a luminous layer the polymer of the electron hole transportability which shows blue luminescence, and doping blue, green, and red luminescence coloring matter to this that this problem should be solved [J.Kido, Appl.Phys.Lett., 64, p.815 (1994)]. As this component is shown in drawing 7, on the transparency glass substrate 1 The ITO electrode (anode plate) 2, blue, the luminescence coloring matter (1, blue 1 and 4 [ blue ], and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene luminescence coloring matter --) of green and red green coumarin photopigment of -six shots and, and red DCM photopigment of one shot 3" of electron hole block layers which consist of a 1, 2, and 4-triazole derivative formed by the polymer luminous layer 7 which doped in the Pori

(N-vinylcarbazole) layer and was obtained, and vacuum evaporation technique It consists of the low-molecular electron transport layers 5 and cathode 6 which consist of an aluminum chelate.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As means forming of each class of a component, although concomitant use of vacuum evaporation technique, the solution applying method (DIP coating), or both etc. exists, if the solution applying method is used, mixing of the impurity to a luminous layer, adsorption of the gas molecule in the atmospheric air on the front face of a luminous layer, etc. will occur, and it will become the cause of degradation of a component. With the component structure of said reference, since the luminescence coloring matter of blue, green, and red is made to exist in one layer and white luminescence must be obtained by this synthetic light, at least two coloring matter must be doped into one host ingredient, and these three components are very difficult for carrying out vacuum deposition to coincidence technically, and cannot form a stable three-component-system luminous layer. Therefore, in producing the component of said reference, the problem could not but adopt the solution applying method of a certain thing. Then, even if the solution applying

method is not used for the purpose of this invention, it is in the point of offering an organic electroluminescent element with the new component structure which can form a stable luminous layer.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The organic electroluminescent element of this invention for solving said technical problem is characterized by having the structure which inserted the carrier recombination field control layer between the electron hole transportation layer and the electron transport layer so that it can manufacture without using the solution applying method. And in this component structure, it was obtained from both the electron hole transportation layer and the electron transport layer, and luminescence finds out that it is greatly effective in obtaining white luminescence which covers a light field widely by high luminous efficiency and luminescence brightness, and came to complete this invention.

[0008] The first of this invention, it is the organic electroluminescent element which carried out the laminating of the electronic transportability luminous layer which has the different luminescent color, and the electron hole transportability luminous layer to inter-electrode [ of a pair ] on both sides of the carrier recombination field control layer, and the luminescent color by which it was

synthesized including the blue field, green field, and red field of the light is related with an organic electroluminescent element with the white emission spectrum from a component.

[0009] The second of this invention is related with the process of the organic electroluminescent element according to claim 1, 2, or 3 characterized by carrying out sequential formation of each of an electrode, an electron hole transportability luminous layer, carrier recombination field control layers, electronic transportability luminous layers, and cathode by the vacuum deposition method and/or the sputtering method on a substrate. Although all each class can also be performed by vacuum deposition or sputtering, it can be made vacuum deposition for each class, or can also be made sputtering. In a general organic electroluminescent element as shown in a of drawing 1 , an electron hole is poured in to an organic layer (electron hole transportation layer) 2 from an anode plate (transparence anode plate) 2, i.e., a hole-injection electrode, and an electron is poured in from cathode (cathode) 6 6, i.e., an electron injection electrode, to an organic layer (electronic transportability luminous layer) 5. It functions considering electronic transportability luminous layer 5' as a luminous layer, and when it is the bilayer mold component which

inserted the electron hole transportation layer 3 between an anode plate 2 and electronic transportability luminous layer 5', as shown in drawing 1, the electron with which the electron hole transportation layer 3 was poured into the electron hole poured in from the anode plate 2 from a passage and cathode 6 passes along electronic transportability luminous layer 5', and both carriers are recombined near the interface in luminous layer 5' which also has some electron hole transportability. In this case, after diffusing about 200A of produced excitons, they result in luminescence.

[0010] The injection rate of the electron hole to electronic transportability luminous layer 5' is restricted, and carrier recombination is made to perform in this invention not only electronic transportability luminous layer 5' but in electron hole transportability luminous layer 3' by inserting the carrier recombination control layer 4 of electronic transportability as a carrier recombination field control layer 4 between electron hole transportability luminous layer 3' and electronic transportability luminous layer 5'.

[0011] As shown in drawing 2, it is inserted between the electron hole transportation layer 3 and electronic transportability luminous layer 5', using as the carrier recombination field control layer 4 the ingredient which has electronic

transportability and a high excitation energy level. By changing the thickness of the inserted carrier recombination field control layer 4, the recombination field (a part for +-display) of a carrier is freely controllable into electron hole transportability luminous layer 3' (drawing 2 c) out of electronic transportability luminous layer 5' (drawing 2 a). That is, electronic transportability is high, if the carrier recombination field control layer 4 is thickened when it is inserted between electronic transportability luminous layer 5' and electron hole transportability luminous layer 3', having used the low ingredient of electron hole transportability as the carrier recombination field control layer 4 (drawing 2 c), electron hole transportation will not be performed through this layer, but the recombination of a carrier will happen only in electron hole transportability luminous layer 3', and the case which does not emit light will be generated in electronic transportability luminous layer 5'. on the other hand, the carrier recombination field control layer 4 is thin -- elapsing (drawing 2 a) -- all electron holes will be conveyed to electronic transportability luminous layer 5', and the case where light is not emitted produces them in electron hole transportability luminous layer 3'. An electron hole also comes to be conveyed to some extent as making this into suitable thickness (drawing 2 b), and the recombination of a

carrier can happen by both electron hole transportability luminous layer 3' and electronic transportability luminous layer 5'.

[0012] Therefore, luminescence from an electronic transportability luminous layer and an electron hole transportability luminous layer can be obtained by inserting the carrier recombination field control layer 4 of suitable thickness between electronic transportability luminous layer 5' and electron hole transportability luminous layer 3' (drawing 2 b). And luminescence from a component serves as total of luminescence from an electronic transportability luminous layer, and luminescence from an electron hole transportability luminous layer, and an emission spectrum becomes what has large width of face.

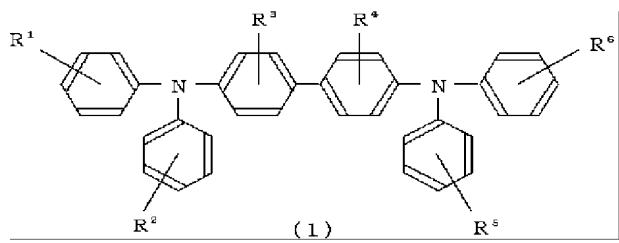
Here, luminescence from a component lacks the light of a light field partially, and if the coloring matter which has luminescence into the lacked part is doped as the third emission center to a part of electronic transportability luminous layer or electron hole transportability luminous layer when not white, the doped coloring matter will also be excited by diffusion of the exciton generated in the electronic transportability luminous layer or the electron hole transportability luminous layer, or the trap of a carrier, and light will be emitted by it.

[0013] Therefore, also when total of luminescence from an electron transport

layer and an electron hole transportation layer is not white, it serves as white luminescence which covers a light field widely by doping and adding dopant coloring matter into an electronic transportability luminous layer or an electron hole transportability luminous layer. In this case, the same effectiveness is acquired also as a laminating mold of two kinds of ingredients with which the luminescent color differs an electronic transportability luminous layer or an electron hole transportability luminous layer. As mentioned above, this invention can produce a white luminescence organic electroluminescent element without completely including a solution spreading process in a production process by adopting the above-mentioned lamination.

[0014] As a host ingredient which constitutes an electron hole transportability luminous layer, if it has electron hole transportability and fluorescence, it is not limited to low-molecular but the macromolecule in which vacuum deposition or sputtering is possible can also be used. As a former low-molecular ingredient, it is the following general formula (1).

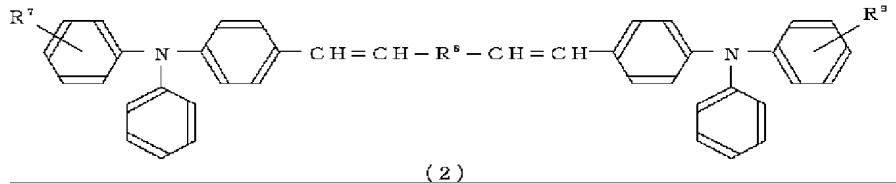
[Formula 1]



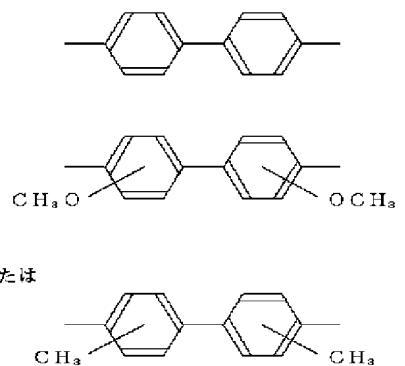
The aromatic amine expressed with (they differing from each other even if R1-R6 are the same, and showing hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the amino group, etc. among a formula), and its derivative are mentioned.

[0015] Moreover, the following general formula (2)

[Formula 2]

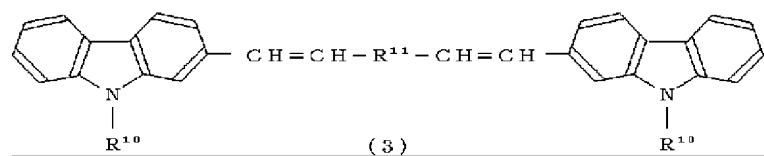


(Among the formula, even if R7 and R9 are the same, you may differ, and hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, and a phenyl group are shown, and R8 is [Formula 3].)



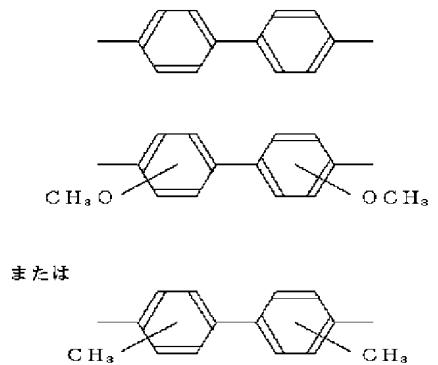
The compound shown by \*\*\*\*\* [0016] The following general formula (3)

[Formula 4]

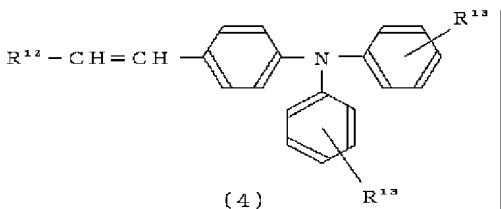


(R10 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, and a phenyl group among a

formula, and R11 is [Formula 5].)



The compound shown by \*\*\*\*\* [0017] Or a general formula (4)



The compound shown by (R12 is the aryl group which may have a substituent among the above-mentioned formula, and R13 is the alkyl group or alkoxy group of carbon numbers 1-6) is mentioned.

[0018] As an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, etc. are mentioned, and the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a halogen, etc. are mentioned as a substituent here.

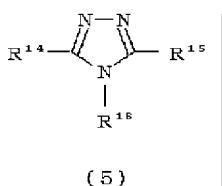
[0019] Moreover, as latter polymeric materials, Pori (N-vinylcarbazole), polyphenylene vinylene, its derivative, the polymer that has a triphenylamine radical in a principal chain or a side chain are raised.

[0020] Although especially the thickness of said electron hole transportation layer is not limited, in order to obtain sufficient luminescence brightness, about 300-1000A is desirable.

[0021] It is the general formula (5) which hole transportability is low and has an emission spectrum in a short wavelength side as an ingredient which constitutes a carrier recombination field control layer from high electronic transportability, high excitation energy level, i.e., blue, or blue.

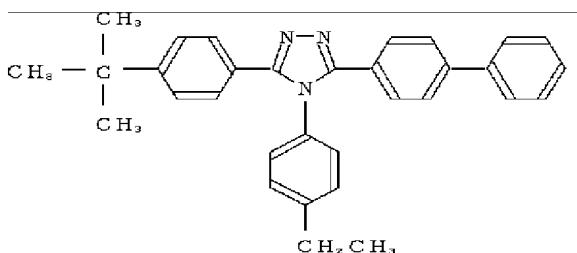
[Formula

7]



It is 1 expressed with (differing among above-mentioned formula even if R14, R15, and R16 are aryl groups which may have substituent and are the same respectively), 2, and 4-triazole derivative. As an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, etc. are mentioned, and the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a cyano group, etc. are mentioned as a substituent here.

[0022] Especially, it is [Formula 8] of the following type.

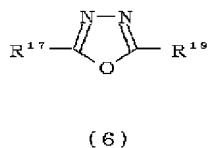


3-(4-biphenyl)-4-(4-ethyl phenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)- 1, 2, and 4-triazole

(henceforth "TAZ") is used suitably.

[0023] Moreover, the following general formula (6)

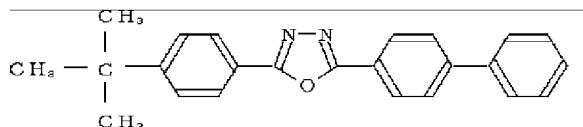
[Formula 9]



1 expressed with (differing among above-mentioned formula even if R17 and R18 are aryl groups which may have substituent and are the same respectively), 3, and 4-oxadiazole derivative can be used. As an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, an anthranil, etc. are mentioned, and the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a cyano group, etc. are mentioned as a substituent here.

[0024] Specifically, a following-type ingredient is mentioned.

[Formula 10]



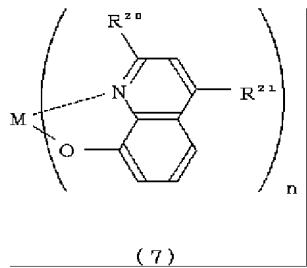
[0025] Although especially the thickness of said carrier recombination field control layer is not limited, if thickness is too thick, hole block nature will be too high and it will become luminescence from a hole transportation layer, and if thickness is too thin, hole block nature will be too low and will serve as luminescence from an electron transport layer [J.Kido, Jpn.J.Appl.Phys., 32, p.L917 (1993)]. Therefore, in order to obtain luminescence from both a hole transportation layer and an electron transport layer, about 20-200A is desirable.

[0026] As a host ingredient which constitutes an electronic transportability luminous layer, the compound which has strong fluorescence can be used according to a solid state by electronic transportability.

[0027] For example, the following general formula (7)

[Formula

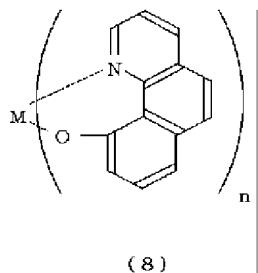
11]



It is the metal complex and the following general formula (8) which have in a

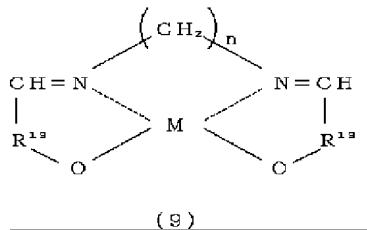
ligand 8-quinolinolato expressed with (you may differ even if respectively the same, and R<sub>20</sub> and R<sub>21</sub> are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 among the above-mentioned formula, n is the integer of 1-3, and M shows a metal ion), or its derivative.

[Formula 12]



It is the metal complex which has in a ligand 10-benzoquinolinolato expressed with (n is the integer of 1-3 among the above-mentioned formula, and M shows a metal ion), and [0028]. The following general formula (9)

[Formula 13]

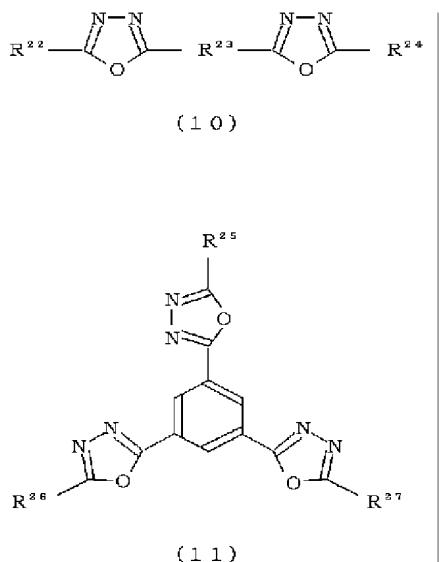


The metal complex expressed with (R<sub>19</sub> shows among a formula the arylene

radical which may have a substituent, M shows a metal ion, and n is the integer of 1-3) is mentioned. A phenylene group, a naphthylene radical, etc. are mentioned as an arylene radical here. Moreover, as a substituent, the alkyl group of carbon numbers 1-6 is mentioned.

[0029] Furthermore, the following general formula (10) (11),

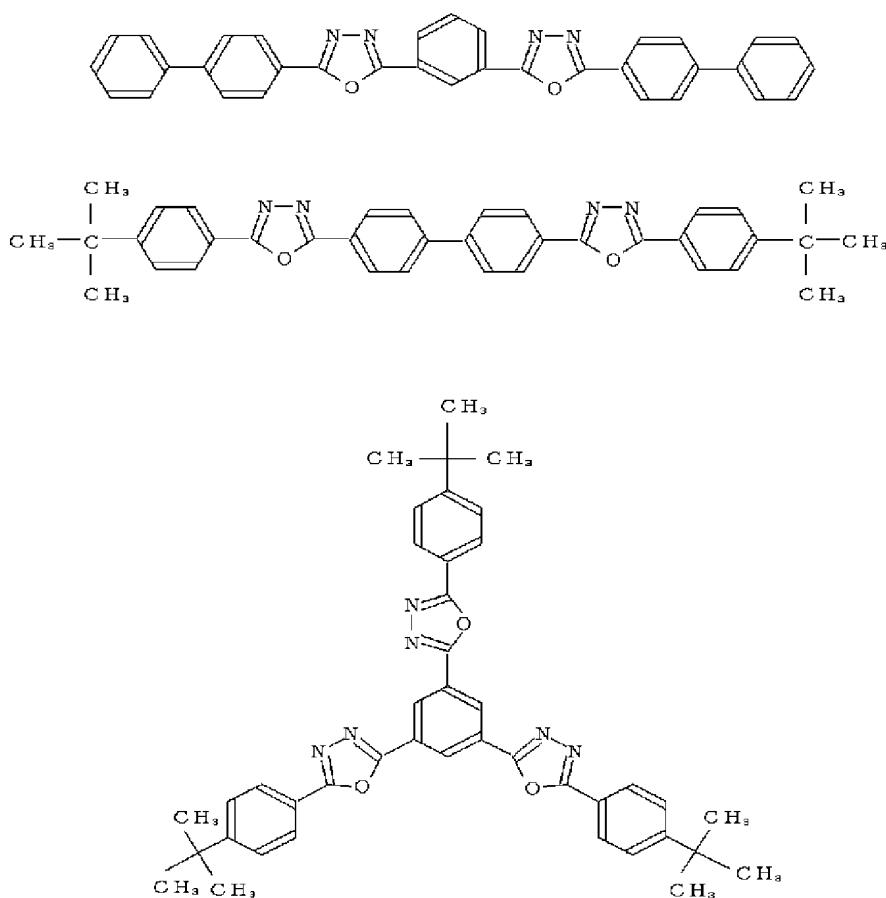
[Formula 14]



1 come out of and expressed, 3, 4-oxadiazole derivative (the aryl group which may differ even if the same the inside R22, R24, R25, R26, and R27 of a formula, and may have a substituent, and R23 show the arylene radical which may have a substituent). As an aryl group, a phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl

radical, an anthranil, etc. are mentioned, and a phenylene group, a naphthylene radical, a biphenylene radical, an anthracenylene group, a peri RENIREN radical, etc. are mentioned as an arylene radical here. Moreover, as a substituent, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, a cyano group, etc. are mentioned.

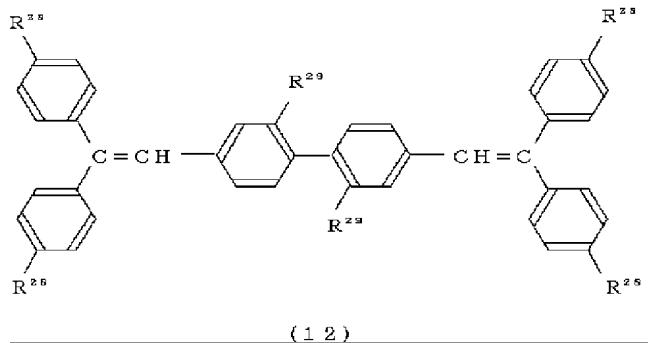
[0030] It is [Formula 15] when the example of the compound shown by the general formula (10) and (11) is given.



There is \*\*\*\*.

[0031] Moreover, a general formula (12)

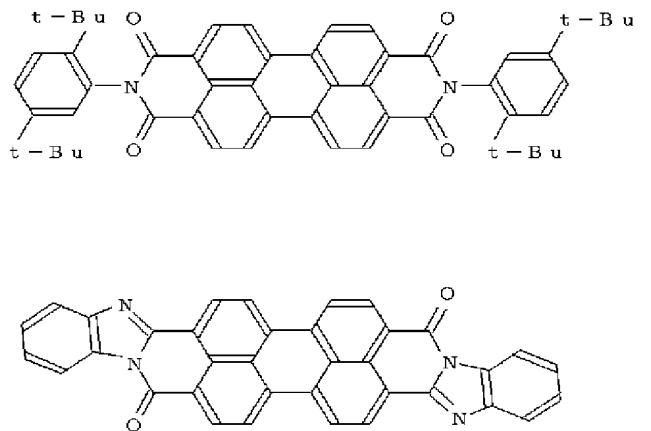
[Formula 16]



Since it may be the same, or you may differ, the compound shown by alkyl group) of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4 also forms a stable thin film and (type Naka, and R28 and R29 emit strong fluorescence, they are effective.

[0032] Moreover, the perylene derivative which can use various perylene derivatives as a compound which constitutes an electronic transportability luminous layer, and is listed especially to the following is desirable.

[Formula 17]



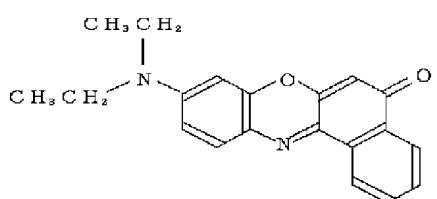
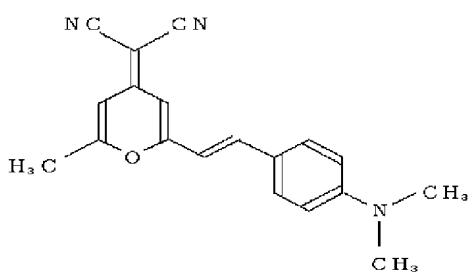
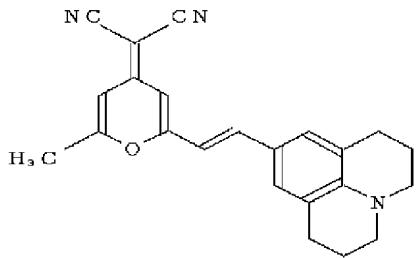
Although especially the thickness of the above-mentioned electron transport layer is not limited, in order to obtain sufficient luminescence brightness, about 50-1000A is desirable.

[0033] what this invention synthesizes luminescence of at least two layers, an electronic transportability luminous layer and an electron hole transportability luminous layer, and acquires the white light -- it is -- the need -- responding -- that the electronic transportability luminous layer is formed from two or more layers, or the electron hole transportability luminous layer is formed from two or more layers \*\*\*\* -- further -- any of both layers -- although -- it is formed of two or more layers, and the white light is acquired by synthesis of the luminescent color of each class. Each class is good if a comprehensive color serves as the white light by forming only with a host ingredient, but when sufficient white light is not

acquired, can perform doping according the coloring matter for doping to vacuum deposition to a host ingredient and coincidence, and can adjust the white light. The various coloring matter for laser in which strong fluorescence is shown according to a solid state as coloring matter doped to an electronic transportability luminous layer or an electron hole transportability luminous layer can be used, for example, a coumarin derivative, acridine dye, cyanine dye, the Quinacridone derivative, acridine dye, etc. are mentioned, and the compound of the following formula group is mentioned as a typical thing.

[Formula

18]



[0034] Since luminescence reinforcement will fall by concentration quenching if the dope concentration of the above-mentioned dopant coloring matter is too high not much, about 0.1mol%-2% is desirable. Moreover, a part or the whole of an electron transport layer is sufficient as the dope location in an electron transport layer. Moreover, the coloring matter to dope may also use not only one kind but two kinds or more of coloring matter. The ingredient used by this

invention is not limited to low-molecular and a macromolecule, and is not limited especially in this invention about the thickness of each class containing this luminous layer to constitute.

[0035] In this invention, to take out luminescence in the shape of a field, at least one side by the side of an anode plate or cathode needs to be transparent or translucent. Usually, although what prepared the transparent electrode which consists of ITO on a transparency substrate like a glass substrate or a quartz substrate is used, it is usable even if it is the transparency or the translucent electrodes other than ITO. For example, it can consider as the electrode which prepared the metal thin film with still smaller work functions, such as Li, on the ITO thin film on a glass substrate, and the large metal thin film of work functions, such as gold, can also be used for the electrode of another side.

[0036]

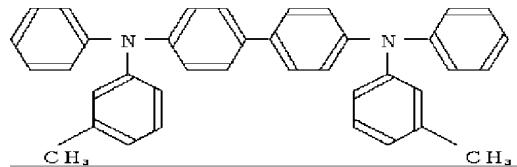
[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0037] Example 1 drawing 3 is the sectional view of the example 1 of this invention. As for 1, the coat of the ITO (indium tin oxide) of 15ohms of sheet resistance and \*\* of 2 is carried out with the glass substrate. N expressed with the following type which has a luminescence peak on it to electron hole

transportability and a purple-blue field (410 to 420 nm), the N'-screw (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, 4-diamine (henceforth "TPD")

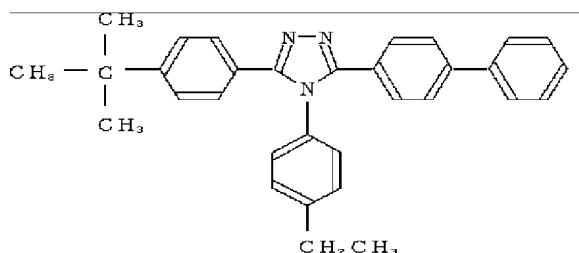
[Formula

19]



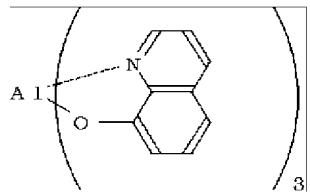
400A was vapor-deposited under the vacuum of 10-5Torr, and electron hole transportability luminous layer 3' (TPD layer) was formed.

[0038] Next, they are the following type and [Formula 20] as a carrier recombination field control layer 4.



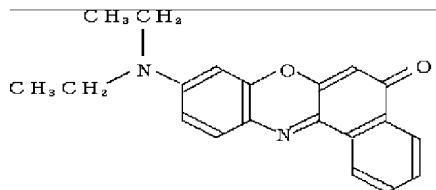
3-(4-biphenylyl)-4-(4-ethyl phenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)- come out of and expressed -- 1, 2, and 4-triazole (henceforth "TAZ") was vapor-deposited under the vacuum of 10-5Torr to the thickness of 30A, and the carrier recombination field control layer 4 (TAZ layer) was formed.

[0039] Next, the following type which has a luminescence peak to electronic transportability and a green field (520nm) [\*\* 21]



It came out, the tris (8-quinolinolato) aluminum complex (it may be called "Alq" below) layer with which it is expressed was vapor-deposited under the vacuum of 50A and 10-5Torr, and first electronic transportability luminous layer 5' (Alq layer) was formed.

[0040] Next, the following type which has a luminescence peak to a red field (600nm) [\*\* 22]



the Nile red come out of and expressed -- one-mol% -- the Alq layer to contain was vapor-deposited under the vacuum of 50A and 10-5Torr, and the coloring matter dope layer 11 was formed. In this case, from a different vacuum

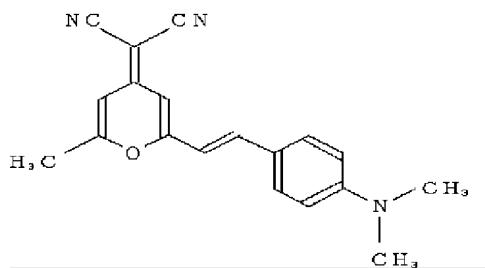
evaporationo boat from a tris (8-quinolinolato) aluminum (III) complex (Alq), the Nile red controlled the evaporation rate and made the content one-mol%. This is equivalent to the coloring matter dope layer 11 of drawing 3 .

[0041] Next, the tris (8-quinolinolato) aluminum complex was again vapor-deposited under the vacuum of 400A and 10-5Torr, and second electronic transportability luminous layer 5' (Alq layer) was formed. 2000A vapor codeposition of Mg and Ag (10:1) was carried out to the last with the same degree of vacuum as a cathode electrode 6. The luminescence field was made into 0.5cm long and the shape of a 0.5cm wide square.

[0042] In the aforementioned organic electroluminescent element, direct current voltage was impressed by having used Mg:Ag as cathode 6, having used ITO as the anode plate 2, and luminescence from a luminous layer 3 was observed. Luminescence brightness was measured with the Minolta luminance meter LS 100. Although the brightness-voltage characteristic at that time was shown in drawing 4 , white luminescence of highest brightness 2500 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 14 volts as an initial property. From the emission spectrum shown in drawing 5 , it checked that emission centers were TPD, Alq, and the Nile red. From the above thing, by inserting 1, 2, and 4-triazole derivative as a carrier

recombination field control layer 4 By taking out red luminescence from the red luminous layer which took out respectively blue and green luminescence from both the carrier transportation layer of electronic transportability luminous layer 5' and electron hole transportability luminous layer 3', and was partially permuted in electronic transportability luminous layer 5' to coincidence It checked that white luminescence which has a luminescence peak to blue, green, and a red field could be taken out.

[0043] The following type which has a luminescence peak to a red field (600nm) in the component configuration of example 2 example 1 [\*\* 23]



4-dicyanomethylene -2 come out of and expressed - The component which used the methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran (henceforth "DCM-1") instead of the Nile red was created. Also in this case, from a different vacuum evaporation onto boat from Alq, DCM-1 controlled the evaporation rate and it made the content one-mol%.

[0044] In the above-mentioned organic electroluminescent element, direct current voltage was impressed by having used Mg:Ag as cathode, having used ITO as the anode plate, and luminescence from a component was observed. White luminescence of highest brightness 2400 cd/m<sup>2</sup> was obtained also from this component by 14 volts. Moreover, it checked that the emission center consisted of TPD, Alq, and a luminescence peak from DCM-1 like an example 1 from the emission spectrum.

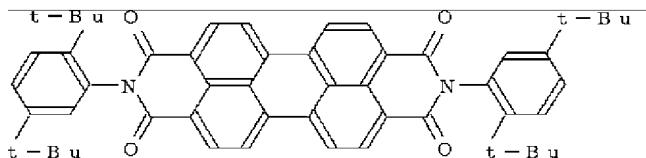
[0045] Example 3 drawing 6 is the sectional view of an example 3. 1 is a glass substrate and the coat of ITO (indium tin oxide)2 of 15ohms of sheet resistance and \*\* is carried out. 400A of TPD(s) which have a luminescence peak on it to electron hole transportability and a purple-blue field (410 to 420 nm) was vapor-deposited under the vacuum of 10-5Torr, and electron hole transportability luminous layer 3' (TPD layer) was formed. Next, TAZ was vapor-deposited and formed under the vacuum of 10-5Torr to the thickness of 30A as a carrier recombination field control layer 4. Next, the Alq layer 5 which has a luminescence peak was vapor-deposited to electronic transportability and a green field (520nm) under the vacuum of 50A and 10-5Torr, and 1st electronic transportability luminous layer 5' (Alq layer) was formed in them.

[0046] Next, the following type which has a luminescence peak to a red field

(600nm)

[\*\*]

24]



It came out, the perylene derivative expressed was vapor-deposited under the

vacuum of 450A and 10-5Torr, and 2nd electronic transportability luminous layer

5' (perylene derivative layer) was formed.

[0047] 2000A vapor codeposition of Mg and Ag (10:1) was carried out to the last

with the same degree of vacuum as a cathode electrode 6. The luminescence

field was made into 0.5cm long and the shape of a 0.5cm wide square. In the

above-mentioned organic electroluminescent element, direct current voltage

was impressed by having used Mg:Ag as cathode, having used ITO as the

anode plate, and luminescence from a luminous layer was observed. As for

luminescence brightness, white luminescence of highest brightness 2200 cd/m<sup>2</sup>

was obtained by 16 volts as an initial property. Moreover, from the emission

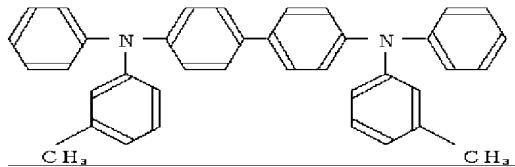
spectrum, it checked that emission centers were TPD, Alq, and a perylene

derivative.

[0048] Example 4 (case without a dopant)

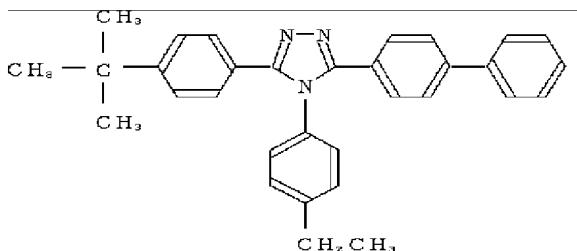
Drawing 2 b is the sectional view of this example. As for 1, the coat of the ITO (indium tin oxide) of 15ohms of sheet resistance and \*\* of 2 is carried out with the glass substrate. N expressed with the following type which has a luminescence peak on it to electron hole transportability and a purple-blue field (410 to 420 nm), the N'-screw (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, 4-diamine (henceforth "TPD")

[Formula 25]



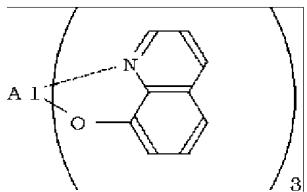
400A was vapor-deposited under the vacuum of 10-5Torr, and electron hole transportability luminous layer 3' was formed.

[0049] Next, they are the following type and [Formula 26] as a carrier recombination field control layer 4.



3-(4-biphenyl)-4-(4-ethyl phenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)- come out of and expressed -- 1, 2, and 4-triazole (henceforth "TAZ") was vapor-deposited and formed under the vacuum of 10<sup>-5</sup>Torr to the thickness of 30Å.

[0050] Next, the following type which has a luminescence peak to electronic transportability and a green field (520nm) [\*\* 27]



It came out, the tris (8-quinolinolato) aluminum complex (it may be called "Alq" below) layer with which it is expressed was vapor-deposited under the vacuum of 500Å and 10<sup>-5</sup>Torr, and electronic transportability luminous layer 5' was formed. 2000Å vapor codeposition of Mg and Ag (10:1) was carried out to the last with the same degree of vacuum as a cathode electrode 6. The luminescence field was made into 0.5cm long and the shape of a 0.5cm wide square. In the aforementioned organic electroluminescent element, direct current voltage was impressed by having used Mg:Ag as cathode, having used

ITO as the anode plate, and luminescence from a luminous layer was observed. Luminescence brightness was measured with the Minolta luminance meter LS 100. Bluish green color luminescence of highest brightness 3000 cd/m<sup>2</sup> was obtained by 14 volts as an initial property. From the emission spectrum shown in drawing 8, it checked that emission centers were TPD and Alq. From the above thing, it checked that expected luminescence could be taken out from both the carrier transportation layer of an electronic transportability luminous layer and an electron hole transportability luminous layer by inserting 1, 2, and 4-triazole derivative as a carrier recombination field control layer.

[0051] The embodiments of this invention are enumerated below.

1. Organic electroluminescent element with the white luminescent color which is the organic electroluminescent element which carried out the laminating of the electronic transportability luminous layer which has the different luminescent color, and the electron hole transportability luminous layer to inter-electrode [ of a pair ] on both sides of the carrier recombination field control layer and by which luminescence of both an electronic transportability luminous layer and an electron hole transportability luminous layer was synthesized for the emission spectrum from a component including the blue field, green field, and red field of

the light.

2. Organic electroluminescent element of preceding clause 1 publication which is layer which has thickness to which said carrier recombination field control layer was suitable for recombination of carrier starting by both electron hole transportability luminous layer and electronic transportability luminous layer.

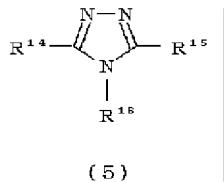
3. The preceding clause 1 doped with coloring matter with which said electron hole transportability luminous layer and/or electronic transportability luminous layer improve whiteness degree of luminescence, or organic electroluminescent element given in two.

4. The preceding clauses 1 and 2 by which one side of electrode is supported with substrate, or organic electroluminescent element given in three.

5. An anode plate and/or cathode side is transparency, the translucent preceding clauses 1, 2, and 3, or an organic electroluminescent element given in four.

6. Joint Field Control Layer for Carriers is General Formula (5).

[Formula 28]



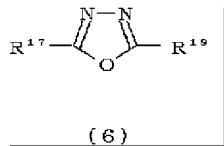
They are the preceding clauses 1, 2, 3, and 4 which consist of triazole derivatives shown by (differing among the above-mentioned formula even if R14, R15, and R16 are the aryl groups which may have a substituent and are the same respectively), or the organic electroluminescent element of five publications.

7. -- the compound of a general formula (5) -- 3-(4-biphenylyl)-4-(4-ethyl phenyl)-5-(4-tert-buthylphenyl)- the organic electroluminescent element of the preceding clause 6 publication which is 1, 2, and 4-triazole.

8. Carrier Recombination Field Control Layer is General Formula (6).

[Formula

29]

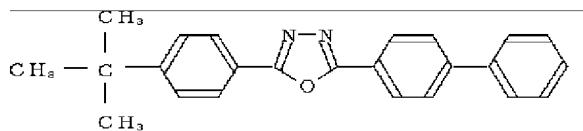


They are the preceding clauses 1, 2, 3, and 4 which consist of 1, 3, and 4-oxadiazole derivatives shown by (differing among the above-mentioned formula even if R17 and R18 are the aryl groups which may have a substituent and are the same respectively), or the organic electroluminescent element of

five

publications.

9. The compound of a general formula (6) is a formula [\*\* 30].

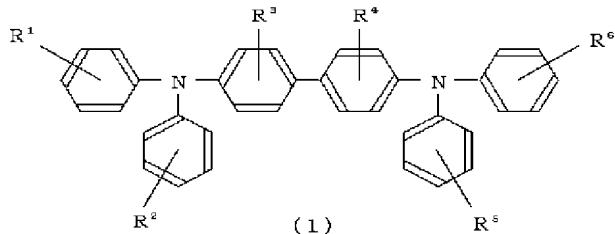


The organic electroluminescent element of the preceding clause 8 publication  
which is the compound come out of and shown.

10. Host Ingredient Which Constitutes Electron Hole Transportability Luminous

Layer is General Formula (1).

[Formula 31]



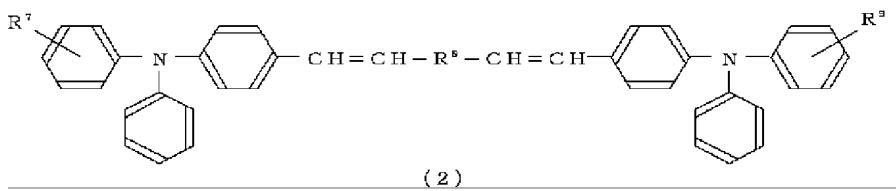
They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 which are the aromatic  
amine shown by (they differing from each other even if R1-R6 are the same, and  
showing hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of  
carbon numbers 1-6, the amino group, etc. among a formula), and its derivative,

or the organic electroluminescent element of nine publications.

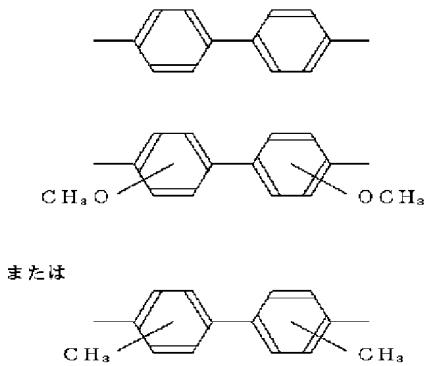
#### 11. Host Ingredient Which Constitutes Electron Hole Transportability Luminous

Layer is General Formula (2).

[Formula 32]



(Among the formula, even if R7 and R9 are the same, you may differ, and hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, and a phenyl group are shown, and R8 is [Formula 33].)

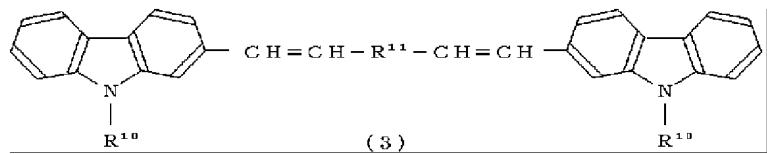


The preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 which are the compounds shown by \*\*\*\*\*\*, or an organic electroluminescent element given in nine.

#### 12. Host Ingredient Which Constitutes Electron Hole Transportability Luminous

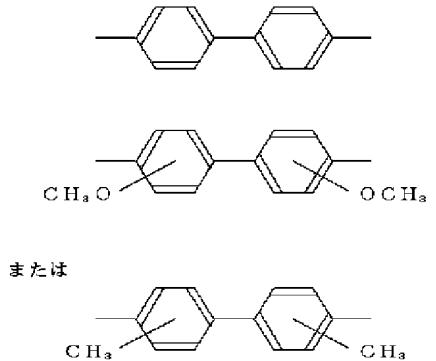
Layer is General Formula (3).

[Formula 34]



(R10 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, and a phenyl group among a

formula, and R11 is [Formula 35].)



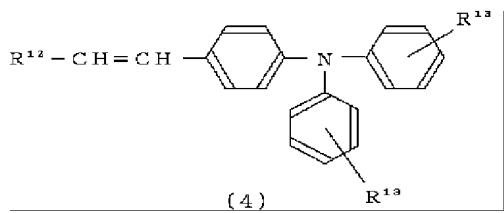
The preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 which are the compounds shown

by \*\*\*\*\* or an organic electroluminescent element given in nine.

### 13. Host Ingredient Which Constitutes Electron Hole Transportability Luminous

Layer is General Formula (4).

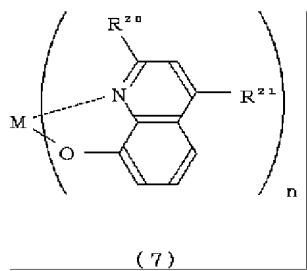
[Formula 36]



They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 which are the compounds shown by (R12 is the aryl group which may have a substituent among the above-mentioned formula, and R13 is the alkyl group or alkoxy group of carbon numbers 1-6), or the organic electroluminescent element of nine publications.

14. The preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8 whose host ingredients which constitute an electron hole transportability luminous layer are the macromolecules in which vacuum deposition or sputtering is possible, or an organic electroluminescent element given in nine.

15. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous Layer is General Formula (7).



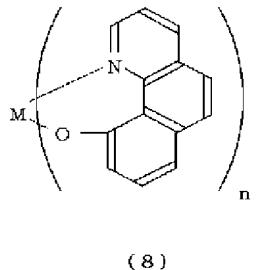
They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which are the metal complexes which have in a ligand 8-kino RIRORATO shown by (you may differ even if respectively the same, and R<sub>20</sub> and R<sub>21</sub> are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 among the above-mentioned formula, n is the integer of 1-3, and M shows a metal ion), or its derivative, or the organic electroluminescent element of 14 publications.

#### 16. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

Layer	is	General	Formula
-------	----	---------	---------

(8).

[Formula	38]
----------	-----

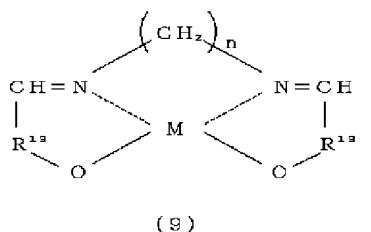


They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which

are the metal complexes which have in a ligand 10-benzoquinolinolato shown by  
 (n is the integer of 1-3 among the above-mentioned formula, and M shows a  
 metal ion), or the organic electroluminescent element of 14 publications.

#### 17. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

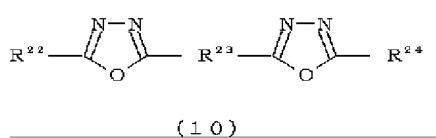
Layer	is	General	Formula	(9).
	[Formula			39]



They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which  
 are the metal complexes shown by (R19 shows among a formula the arylene  
 radical which may have a substituent, M shows a metal ion, and n is the integer  
 of 1-3), or the organic electroluminescent element of 14 publications.

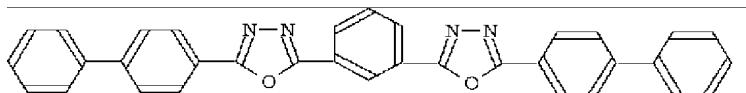
#### 18. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

Layer	is	General	Formula	(10).
	[Formula			40]



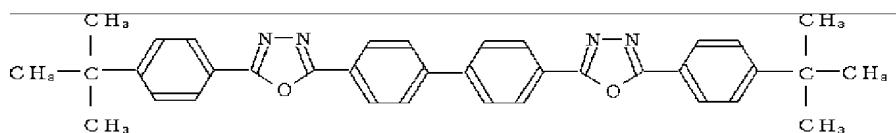
They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which are 1, 3, and 4-oxadiazole derivatives shown by (the aryl group which may differ even if the same the inside R22 and R24 of a formula, and may have a substituent, and R23 show the arylene radical which may have a substituent), or the organic electroluminescent element of 14 publications.

19. Compound of Said General Formula (10) is Formula [\*\* 41].



The organic electroluminescent element of the preceding clause 18 publication which is the compound come out of and shown.

20. Compound of Said General Formula (10) is Formula [\*\* 42].

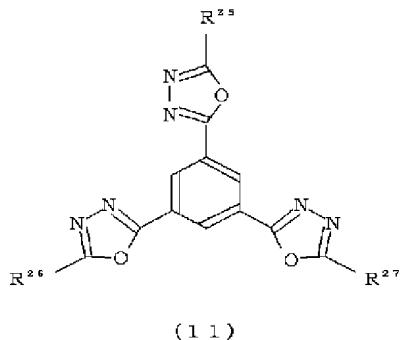


The organic electroluminescent element of the preceding clause 18 publication which is the compound come out of and shown.

21. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

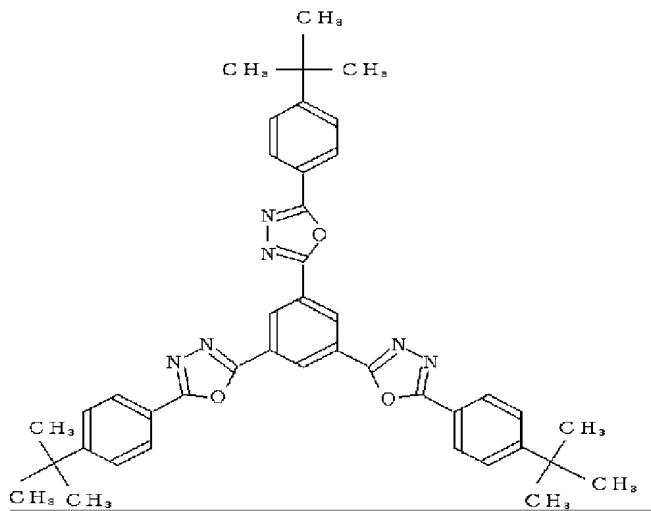
Layer is General Formula (11).

[Formula 43]



They are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which are 1, 3, and 4-oxadiazole derivatives shown by (the aryl group which may differ even if the same, and may have a substituent is shown by the inside R25, R26, and R27 of a formula), or the organic electroluminescent element of 14 publications.

22. Compound of Said General Formula (11) is Formula [\*\* 44].

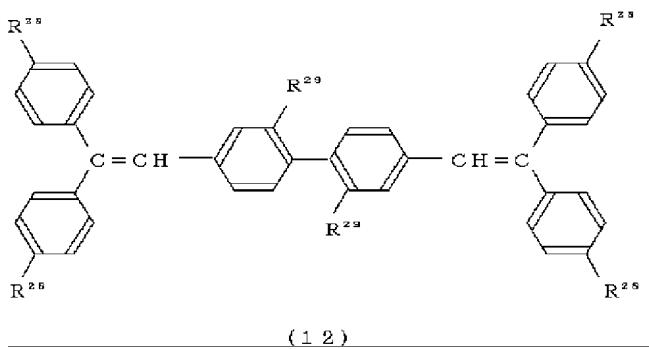


The organic electroluminescent element of the preceding clause 21 publication which is the compound come out of and shown.

### 23. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

Layer	is	General	Formula	(12).
-------	----	---------	---------	-------

[Formula	45]
----------	-----

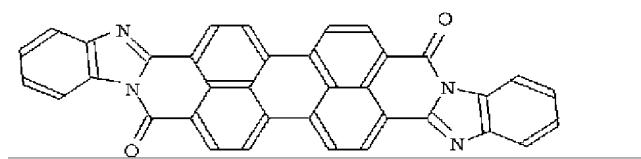
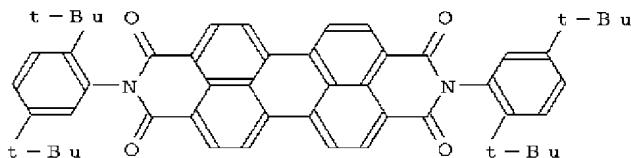


(type Naka, and R28 and R29 are the preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12, and 13 which are the compounds which may be the same, or may differ and are shown by alkyl group) of a hydrogen atom or carbon numbers 1-4, or the organic electroluminescent element of 14 publications.

24. Host Ingredient Which Constitutes Electronic Transportability Luminous

Layer is the Following Formula Group [\*\* 46].



The preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and 13 which are at least one sort of the perylene derivative come out of and shown, or an organic electroluminescent element given in 14.

25. The preceding clauses 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, and 23 said whose coloring matter is coloring matter for laser in which strong fluorescence is shown according to a solid state, or an organic electroluminescent element given in 24.

26. The organic electroluminescent element of the preceding clause 25 publication which is at least one sort chosen from the group which said coloring matter becomes from a coumarin derivative color, acridine dye, cyanine dye, and the Quinacridone derivative color.

27. The process of the preceding clauses 1 and 2 characterized by carrying out sequential formation of each of an electrode, an electron hole transportability luminous layer, carrier recombination field control layers, electronic transportability luminous layers, and cathode by the vacuum deposition method and/or the sputtering method on a substrate, or an organic electroluminescent element given in three.

[0052]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the white luminescence organic electroluminescent element excellent in the luminescence property is offered as explained. The white organic electroluminescent element of this invention has sufficient dependability for utilization, and can use it widely from the high brightness in the full color display combined with the back light of a liquid crystal display, and the color filter, a display device, and the field of lighting.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] This drawing is a sectional view of the bilayer mold organic electroluminescent element which consists of a general electronic

transportability luminous layer and an electron hole transportation layer. With this component, the recombination of a carrier (an electron and electron hole) has happened in the electronic transportability luminous layer.

[Drawing 2] This drawing a-c is for explaining the condition of the recombination field of the carrier at the time of inserting a carrier recombination field control layer between in the electron hole transportation layer of the bilayer mold component shown by drawing 1, and an electronic transportability luminous layer. When a carrier recombination field control layer is thick (this drawing c), an electron hole is blocked by this layer, and recombination happens in an electron hole transportation layer. However, if a carrier recombination field control layer is made thin, an electron hole will come to penetrate a carrier recombination field control layer, and recombination will begin (this drawing b) to happen also in an electronic transportability luminous layer. It is the case where this is this invention. And when a carrier recombination field control layer is extremely thin, recombination happens only in an electronic transportability luminous layer like the case where it does not exist (this drawing a).

[Drawing 3] This drawing is a sectional view of the three-layer mold component produced in the example 1 of this invention. The coloring matter with which the

luminescent color differs in the part in an electronic transportability luminous layer is doped.

[Drawing 4] This drawing is a graph which shows the luminescence brightness and driver voltage of the three-layer mold component produced in the example 1 of this invention.

[Drawing 5] This drawing is a graph which shows the electroluminescence spectrum from the three-layer mold component produced in the example 1 of this invention.

[Drawing 6] This drawing is a sectional view of the four-layer mold component produced in the example 3 of this invention. An electronic transportability luminous layer consists of layers which carried out the laminating of two kinds of different compounds.

[Drawing 7] this invention person is the sectional view of Appl.Phys.Lett.64 and the organic luminescence component announced to p815 (1994).

[Drawing 8] The electroluminescence spectrum from the component produced in the example 4 of this invention is shown.

[Description of Notations]

1 Substrate

2		Anode		Plate
3	Electron	Hole	Transportation	Layer
3'	Electron	hole	transportability	luminous layer
3"	Electron	hole	block	layer
4	Carrier	Recombination	Field	Control Layer
5	Electron		Transport	Layer
5'	Electronic	transportability	luminous	layer
6				Cathode

7 Blue, Green, Polymer Luminous Layer that Doped Three Sorts of Red Coloring

Matter

11	Coloring	Matter	Dope	Layer
----	----------	--------	------	-------



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78163

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 B 33/14				
C 09 K 11/06	Z	9280-4H		
G 09 F 9/30	3 6 5	D 7426-5H		
H 05 B 33/10				
33/22				

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全15頁)

(21) 出願番号	特願平6-239348	(71) 出願人	390004662 ケミプロ化成株式会社 兵庫県神戸市中央区御幸通4丁目2番20号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月7日	(72) 発明者	城戸 淳二 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
		(72) 発明者	福岡 直彦 兵庫県神戸市東灘区住吉東町2-5-22
		(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製法

(57) 【要約】

【目的】 溶液塗布法を用いなくても安定な発光層を形成できる新規な素子構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【構成】 一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記キャリア再結合領域制御層が、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層の両方でおこるのに適した厚みを有する層である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記正孔輸送性発光層および／または電子輸送性発光層が、発光の白色度を改善する色素によりドーピングされたものである請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および／またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする請求項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 発光層が有機薄膜から構成される有機エレクトロルミネッセンス素子は低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている（例えば、図6参照）。素子の高効率化にはキャリア輸送性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルミキレート錯体を用いた素子が報告されている〔C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p. 913 (1987)〕。この素子では10V以下の印加電圧で $1000\text{cd}/\text{m}^2$ の実用化に十分な高輝度を得ている。

【0003】しかし、前述のような発光層が单一の材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子では発光層が単色の発光であり、二つ以上の異なる発光中心からの発光を得ることはできない。

【0004】この問題は発光層に発光層構成材料と異なる発光色を有する色素を極微量（0.2～0.5mol%）部分的にドープすることによって解決できる。タング（Tang）らは前述の二層構造素子の発光層であるアルミキレート層を真空蒸着法によって形成する段階で、赤色発光を示す色素を共蒸着することによってドープし、そのドープ位置およびドープ量を制御することに

よって、一つの素子からアルミキレートからの緑色及びドーパント色素の赤色の発光を得ることに成功している〔C. W. Tang, J. Appl. Phys., 65, p. 3610 (1989)〕。しかしながら、ホスト材料であるアルミキレート錯体が緑色発光体であることから、より励起エネルギーレベルの高い青色発光はアルミキレート層を色素でドープすることでは得られず、したがって白色発光も得られない。

【0005】この問題を解決すべく、本発明者の1人は青色発光を示す正孔輸送性のポリマーを発光層とし、これに青色、緑色および赤色発光色素をドープすることにより、白色発光を得るのに成功している〔J. Kidd, Appl. Phys. Lett., 64, p. 815 (1994)〕。この素子は図7に示すように、透明ガラス基板1上に、ITO電極（陽極）2、青色、緑色および赤色の発光色素（青色の1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン発光色素、緑色のクマリン-6発光色素、および赤色のDCM1発光色素）をポリ（N-ビニルカルバゾール）層にドープして得られたポリマー発光層7、真空蒸着法により形成された1, 2, 4-トリアゾール誘導体よりなる正孔プロック層3”、アルミキレートよりなる低分子電子輸送層5および陰極6より構成されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 素子の各層の形成手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法（ディップコーティング）、あるいは両者の併用などが存在するが、溶液塗布法を用いると発光層への不純物の混入や発光層表面への大気中のガス分子の吸着などが発生し、素子の劣化原因となる。前記文献の素子構造では、一つの層に青色、緑色、赤色の発光色素を存在させて、この合成光により白色発光を得なければならないため、1つのホスト材料に最低2つの色素をドーピングしなければならず、この3成分は同時に真空蒸着させることは技術的に非常に困難であり、安定な三成分系発光層を形成することができない。そのため前記文献の素子を作製するにあたっては、問題はあるものの溶液塗布法を採用せざるを得なかつたのである。そこで、本発明の目的は、溶液塗布法を用いなくても安定な発光層を形成できる新規な素子構造をもつ有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する点にある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、溶液塗布法を用いないで製造できるように、正孔輸送層と電子輸送層の間にキャリア再結合領域制御層を挿入した構造を有することを特徴としている。そして、この素子構造において、発光が正孔輸送層と電子輸送層の両方から得られ、可視光領域を広くカバーする白色発光を高い発光効率、発光輝度で得るのに大いに有効であることを

見いだし本発明を完成するにいたった。

【0008】本発明の第一は、一対の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、それが総合された発光色は白色である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0009】本発明の第二は、基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および／またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする請求項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法に関する。各層をすべて真空蒸着あるいはスパッタリングで行うこともできるが、各層毎に真空蒸着にしたり、スパッタリングにしたりすることもできる。図1のaに示すような一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子では陽極すなわち正孔注入電極（透明陽極）2から正孔が有機層（正孔輸送層）2へ注入され、陰極6すなわち電子注入電極（陰極）6から電子が有機層（電子輸送性発光層）5へ注入される。電子輸送性発光層5'を発光層として機能し、正孔輸送層3を陽極2と電子輸送性発光層5'の間に挿入した二層型素子である場合、図1に示したように、陽極2から注入された正孔は正孔輸送層3を通り、また陰極6から注入された電子は電子輸送性発光層5'を通り、いくらか正孔輸送性も有する発光層5'中の界面付近で両キャリアは再結合する。この場合、生じた励起子は約200Å拡散した後、発光に至る。

【0010】本発明においては、正孔輸送性発光層3' と電子輸送性発光層5' の間にキャリア再結合領域制御層4として電子輸送性のキャリア再結合制御層4を挿入することにより、電子輸送性発光層5'への正孔の注入量を制限し、キャリア再結合を電子輸送性発光層5'に限らず正孔輸送性発光層3' 中でも行わせるものである。

【0011】図2に示したように、電子輸送性かつ高い励起エネルギー準位を有する材料をキャリア再結合領域制御層4として正孔輸送層3と電子輸送性発光層5'間に挿入し、挿入したキャリア再結合領域制御層4の膜厚を変化させることによって、キャリアの再結合領域（+表示部分）を電子輸送性発光層5'中（図2a）から正孔輸送性発光層3'中（図2c）へと自由に制御することができる。すなわち、電子輸送性が高く、正孔輸送性の低い材料をキャリア再結合領域制御層4として電子輸送性発光層5' と正孔輸送性発光層3' の間に挿入した場合、キャリア再結合領域制御層4を厚くすると（図2c）、この層を通して正孔輸送が行われず、キャリアの再結合は正孔輸送性発光層3' 中のみで起こり、電子輸送性発光層5' では発光しないケースが発生する。一

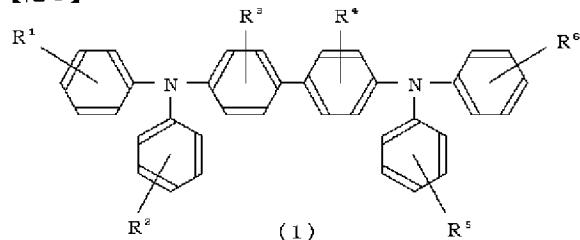
方、キャリア再結合領域制御層4が薄すぎる（図2a）と、正孔はすべて電子輸送性発光層5'まで輸送されてしまい、正孔輸送性発光層3'では発光しない場合が生ずる。これを適切な厚さにする（図2b）と、ある程度正孔も輸送されるようになり、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層3' と電子輸送性発光層5'の両方で起こるようになることができる。

【0012】したがって、適切な膜厚のキャリア再結合領域制御層4を電子輸送性発光層5' と正孔輸送性発光層3'間に挿入することにより、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層からの発光を得ることができる（図2b）。そして、素子からの発光は電子輸送性発光層からの発光と正孔輸送性発光層からの発光の総和となり、発光スペクトルは幅の広いものとなる。ここで、素子からの発光が可視光領域の光を部分的に欠き、白色でない場合、その欠いた部分に発光を有する色素を、電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層の一部に、第三の発光中心としてドープすると、電子輸送性発光層中あるいは正孔輸送性発光層中で生成した励起子の拡散、あるいはキャリアのトラップによって、ドープした色素も励起され発光する。

【0013】よって、電子輸送層と正孔輸送層からの発光の総和が、白色でない場合も、ドーパント色素を電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層中にドープして加色することにより、可視光領域を広くカバーする白色発光となる。この場合、同様の効果は電子輸送性発光層あるいは正孔輸送性発光層を発光色の異なる二種類の材料の積層型としても得られる。以上のように、本発明は、前述の層構成を採用することにより製造工程中に溶液塗布工程を全く含まないで白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製することができる。

【0014】正孔輸送性発光層を構成するホスト材料としては、正孔輸送性と蛍光性を有しておれば低分子に限定されず、真空蒸着あるいはスパッタリングが可能な高分子でも使用できる。前者の低分子材料としては、下記の一般式（1）

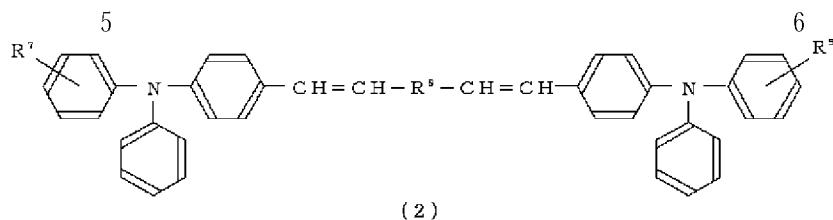
### 【化1】



（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基等を示す）で表される芳香族アミン及びその誘導体が挙げられる。

【0015】また、下記の一般式（2）

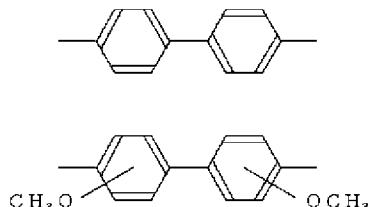
### 【化2】



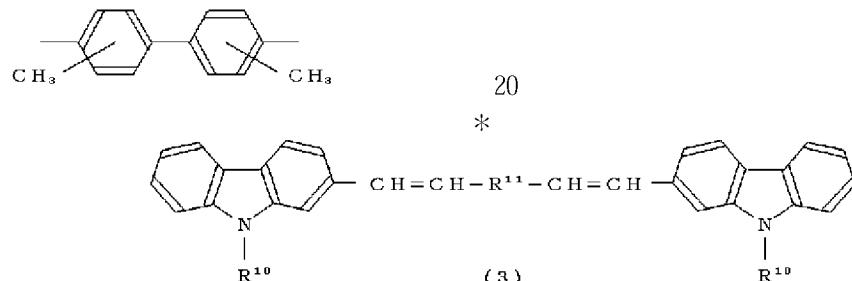
(式中、R<sup>7</sup>とR<sup>9</sup>は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基を示し、R<sup>8</sup>は、

【化3】

10



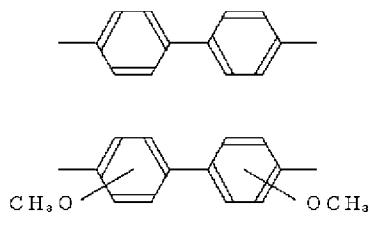
または



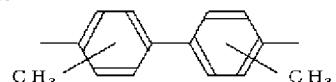
(式中、R<sup>10</sup>は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基を示し、R<sup>11</sup>は、

【化5】

あり、R<sup>13</sup>は炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基である)で示される化合物が挙げられる。



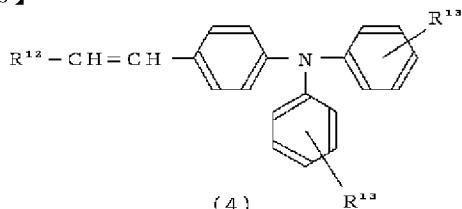
または



を示す)で示される化合物、

【0017】または一般式(4)

【化6】



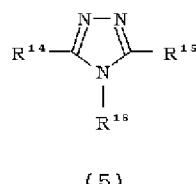
【0018】ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン等が挙げられる。

【0019】また、後者の高分子材料としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、およびトリフェニルアミン基を主鎖または側鎖に有するポリマー等があげられる。

【0020】前記正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、十分な発光輝度を得るため300～1000Å程度が好ましい。

【0021】キャリア再結合領域制御層を構成する材料としては、ホール輸送性が低く、高い電子輸送性と高い励起エネルギーレベル、すなわち青色もしくは青色より短波長側に発光スペクトルを有する一般式(5)

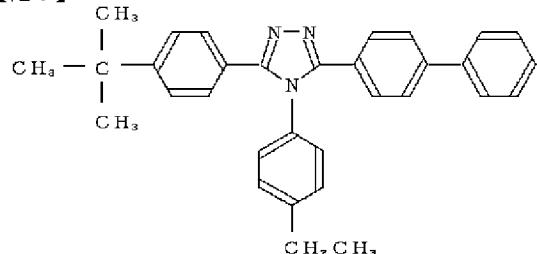
【化7】



(上記式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体である。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0022】特に、下記式の

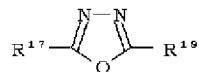
【化8】



3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(以下「TAZ」という)が好適に使用される。

【0023】また、下記一般式(6)

【化9】

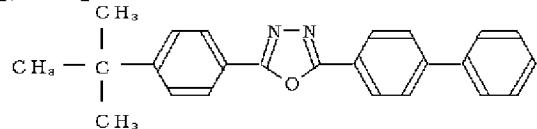


(6)

(上記式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で表される1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体を用いることができる。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0024】具体的には下記式の材料が挙げられる。

【化10】



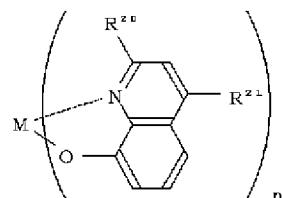
【0025】前記キャリア再結合領域制御層の膜厚は特に限定されないが、膜厚が厚すぎるとホールプロック性が高すぎ、ホール輸送層からの発光となり、膜厚が薄すぎるとホールプロック性が低すぎ、電子輸送層からの発光となる〔J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys., 32, p. L917 (1993)〕。したがってホール輸送層と電子輸送層の両方から発光を得るためにには20~200Å程度が好ましい。

【0026】電子輸送性発光層を構成するホスト材料としては電子輸送性で固体状態で強い蛍光性を有する化合

物が使用できる。

【0027】たとえば、下記の一般式(7)

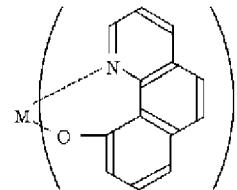
【化11】



(7)

(上記式中、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ は水素原子あるいは炭素数1~6のアルキル基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、nは1~3の整数で、Mは金属イオンを示す)で表される8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子に有する金属錯体、下記一般式(8)

【化12】

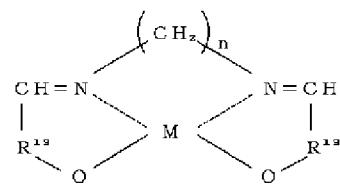


(8)

(上記式中、nは1~3の整数で、Mは金属イオンを示す)で表される10-ベンゾキノリノラトを配位子に有する金属錯体、

【0028】下記一般式(9)

【化13】



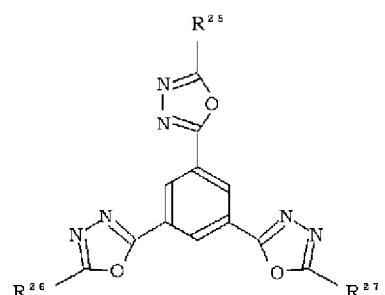
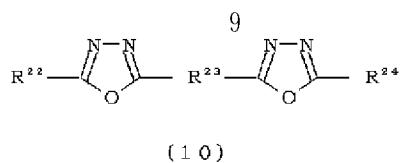
(9)

(式中、 $R^{19}$ は置換基を有してもよいアリーレン基を示し、Mは金属イオンを示し、nは1~3の整数である)

で表される金属錯体が挙げられる。ここでアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

【0029】さらに、次の一般式(10)、(11)

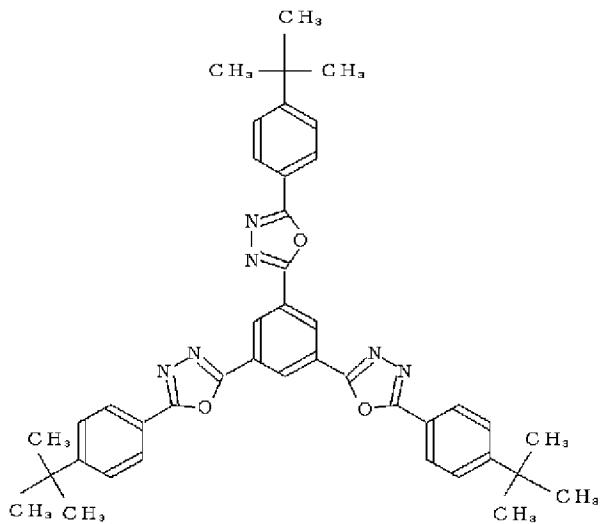
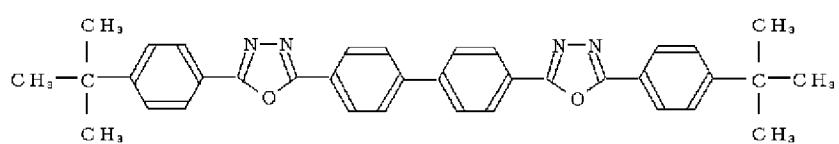
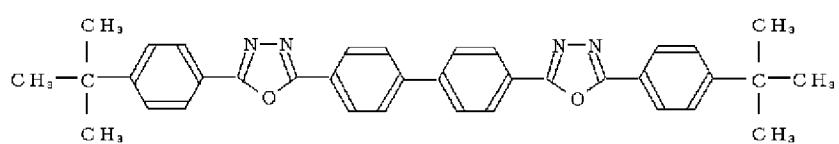
【化14】



\* で表される 1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体（式中 R<sup>22</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup> は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基、R<sup>23</sup> は置換基を有してもよいアリーレン基を示す）。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

【0030】一般式 (10)、(11) で示される化合物の具体例を挙げると、

【化15】

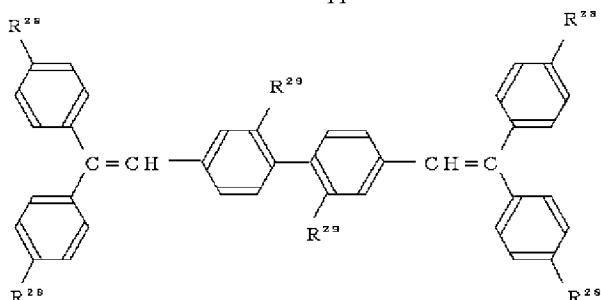


などがある。

【0031】また、一般式 (12)

【化16】

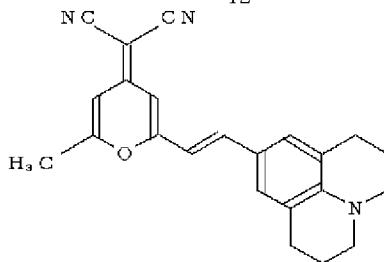
11



{ 12 }

10

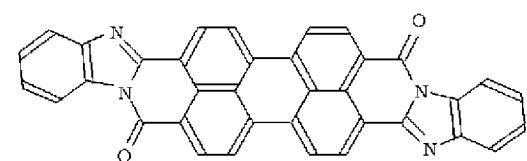
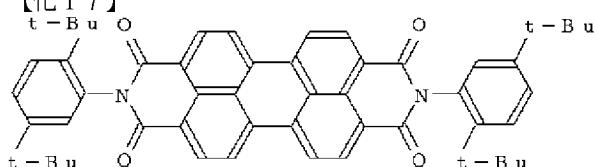
12



(式中、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基)で示される化合物も安定な薄膜を形成し、強い蛍光を発するので有効である。

【0032】また、電子輸送性発光層を構成する化合物として各種ペリレン誘導体を使用することができ、とくに下記に挙げるペリレン誘導体が好ましい。

【化17】

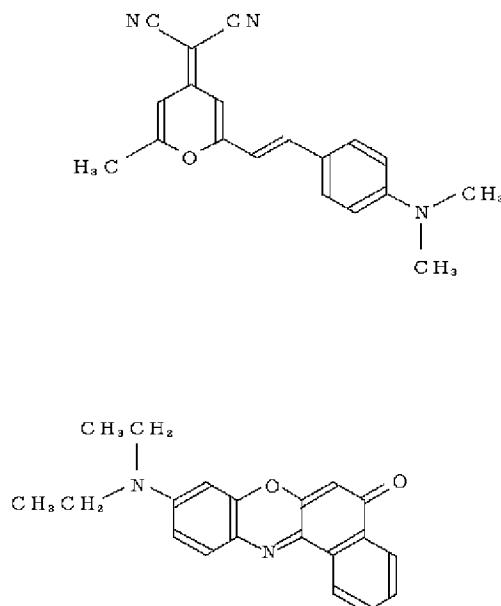


上記電子輸送層の膜厚は特に限定されないが、十分な発光輝度を得るため50～1000Å程度が好ましい。

【0033】本発明は、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の最低2つの層の発光を総合して白色光を得るものであり、必要に応じて電子輸送性発光層が複数層により形成されており、正孔輸送性発光層が複数層より形成されており、さらには、両層のいずれもが複数層により形成されており、各層の発光色の総合により白色光を得るものである。各層は、ホスト材料のみで形成することにより、総合色が白色光となれば、それでよいが、充分な白色光が得られない場合にはドーピング用色素をホスト材料と同時に真空蒸着によるドーピングを行って白色光を調整することができる。電子輸送性発光層や正孔輸送性発光層にドーピングする色素としては、固体状態で強い蛍光を示す種々のレーザー用色素が使用でき、たとえばクマリン誘導体、アクリジン染料、シアニン染料、キナクリドン誘導体、アクリジン染料等が挙げられ、代表的なものとしては、下記式群の化合物が挙げられる。

【化18】

20



【0034】上記ドーパント色素のドープ濃度はあまり高すぎると濃度消光により、発光強度が低下するので、0.1mol%～2%程度が望ましい。また、電子輸送層中のドープ位置は電子輸送層の一部でも全体でもよい。また、ドープする色素も一種類に限らず二種類以上の色素を使用してもよい。本発明で用いられる材料は低分子、高分子に限定されず、この発光層を含む構成する各層の膜厚についても、本発明においては特に限定されない。

【0035】本発明において、面状に発光を取り出す場合には、陽極側あるいは陰極側の少なくとも一方が透明あるいは半透明である必要がある。通常は、ガラス基板や石英基板のような透明基板上にITOよりなる透明電極を設けたものを使用するが、ITO以外の透明または半透明の電極であっても使用可能である。たとえば、ガラス基板上のITO薄膜上にさらにLiなどの仕事関数の小さい金属薄膜を設けた電極とし、他方の電極に金などの仕事関数の大きい金属薄膜を用いることもできる。

【0036】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

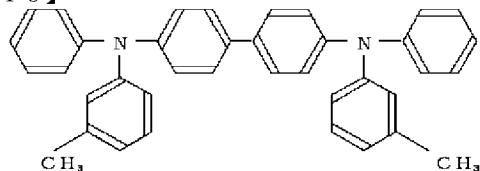
【0037】実施例1

図3は本発明の実施例1の断面図である。1はガラス基板で2のシート抵抗15Ω/□のITO(インジウムチノーオキサイド)がコートされている。その上に正孔

50

輸送性かつ青紫領域（410—420 nm）に発光ピークを有する下記式で表されるN, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4-ジアミン（以下、「TPD」という）

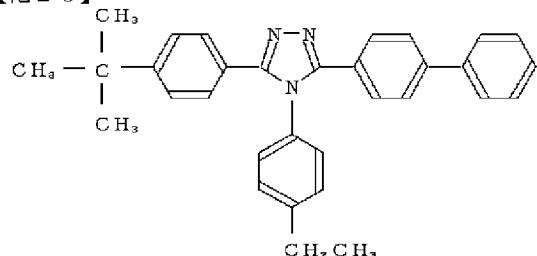
## 【化19】



を $10^{-5}$  Torrの真空中で400 Å蒸着して正孔輸送性発光層3'（TPD層）を形成した。

【0038】次に、キャリア再結合領域制御層4として、下記式、

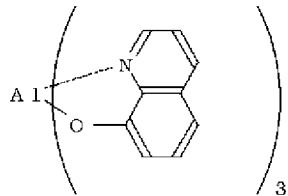
## 【化20】



で表される3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール（以下「TAZ」という）を30 Åの厚さまで $10^{-5}$  Torrの真空中で蒸着してキャリア再結合領域制御層4（TAZ層）を形成した。

【0039】次に、電子輸送性かつ緑色領域（520 nm）に発光ピークを有する下記式

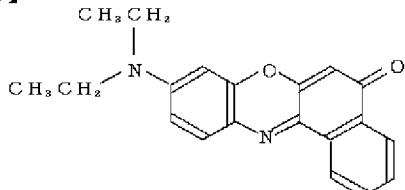
## 【化21】



で表されるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（以下「A1q」ということがある）層を50 Å、 $10^{-5}$  Torrの真空中で蒸着して第一の電子輸送性発光層5'（A1q層）を形成した。

【0040】次に赤色領域（600 nm）に発光ピークを有する下記式

## 【化22】



で表されるナイルレッドを1mol%含有するA1q層を50 Å、 $10^{-5}$  Torrの真空中で蒸着して色素ドープ層11を形成した。この場合、ナイルレッドはトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（III）錯体（A1q）とは異なる蒸着ポートより蒸着速度を制御して含有量を1mol%とした。これが、図3の色素ドープ層11に相当する。

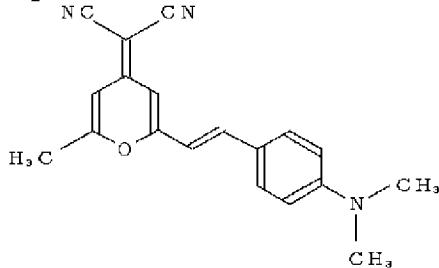
【0041】つぎに、再びトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を400 Å、 $10^{-5}$  Torrの真空中で蒸着して第二の電子輸送性発光層5'（A1q層）を形成した。最後に陰極電極6としてMgとAg（10:1）を同じ真空度で2000 Å共蒸着した。発光領域は縦0.5 cm、横0.5 cmの正方形形状とした。

【0042】前記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極2、Mg:Agを陰極6として、直流電圧を印加して発光層3からの発光を観察した。発光輝度はミノルタ輝度計LS100にて測定した。その時の輝度-電圧特性を図4に示すが、初期特性として最高輝度2500 cd/m<sup>2</sup>の白色発光が14ボルトで得られた。図5に示した発光スペクトルから、発光中心がTPD、A1q、ナイルレッドであることを確認した。以上のことから、キャリア再結合領域制御層4として1, 2, 4-トリアゾール誘導体を挿入することで、電子輸送性発光層5'、正孔輸送性発光層3'の両キャリア輸送層からそれぞれ青色、緑色の発光を取り出し、また、電子輸送性発光層5'中に部分的に置換した赤色発光層から赤色の発光を同時に取り出すことにより、青、緑、赤色領域に発光ピークを有する白色発光を取り出せることを確認した。

【0043】実施例2

実施例1の素子構成において、赤色領域（600 nm）に発光ピークを有する下記式

## 【化23】



で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン（以下「DCM-1」という）をナイルレッドの代わりに使用した素子を作成した。この場合においても、DCM-1はA1qとは異なる蒸着ポートより蒸着速度を制御して含有量を1mol%とした。

【0044】上記の有機エレクトロルミネッセンス素子においてITOを陽極、Mg:Agを陰極として、直流電圧を印加して素子からの発光を観察した。この素子か

15

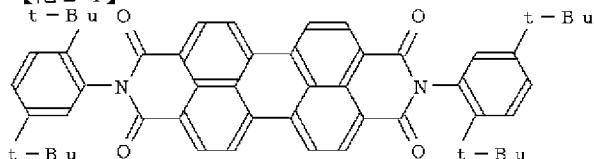
らも最高輝度  $2400 \text{ cd/m}^2$  の白色発光が 14 ボルトで得られた。また、発光スペクトルから、実施例 1 と同様に発光中心が TPD、A1q、DCM-1 からの発光ピークで構成されていることを確認した。

#### 【0045】実施例 3

図 6 は実施例 3 の断面図である。1 はガラス基板で、シート抵抗  $15 \Omega/\square$  の ITO (インジウム-チニオキサイド) 2 がコートされている。その上に正孔輸送性かつ青紫領域 ( $410-420 \text{ nm}$ ) に発光ピークを有する TPD を  $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で  $400 \text{ \AA}$  蒸着して正孔輸送性発光層 3' (TPD 層) を形成した。次に、キャリア再結合領域制御層 4 として TAZ を  $30 \text{ \AA}$  の厚さまで  $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で蒸着して形成した。次に、電子輸送性かつ緑色領域 ( $520 \text{ nm}$ ) に発光ピークを有する A1q 層 5 を  $50 \text{ \AA}$ 、 $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で蒸着して第 1 の電子輸送性発光層 5' (A1q 層) を形成した。

【0046】次に赤色領域 ( $600 \text{ nm}$ ) に発光ピークを有する下記式

#### 【化 24】



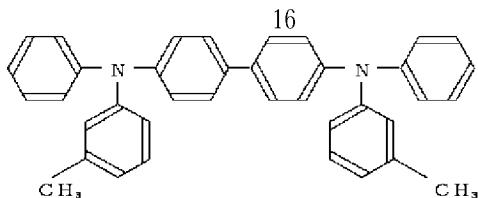
で表されるペリレン誘導体を  $450 \text{ \AA}$ 、 $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で蒸着して第 2 の電子輸送性発光層 5' (ペリレン誘導体層) を形成した。

【0047】最後に、陰極電極 6 として Mg と Ag (1 : 1) を同じ真空中で  $2000 \text{ \AA}$  共蒸着した。発光領域は縦  $0.5 \text{ cm}$ 、横  $0.5 \text{ cm}$  の正方形形状とした。上記の有機エレクトロルミネッセンス素子において ITO を陽極、Mg : Ag を陰極として、直流電圧を印加して発光層からの発光を観察した。発光輝度は初期特性として最高輝度  $2200 \text{ cd/m}^2$  の白色発光が 16 ボルトで得られた。また発光スペクトルから、発光中心が TPD、A1q、ペリレン誘導体であることを確認した。

#### 【0048】実施例 4 (ドーパントなしのケース)

図 2 b は本実施例の断面図である。1 はガラス基板で 2 のシート抵抗  $15 \Omega/\square$  の ITO (インジウム-チニオキサイド) がコートされている。その上に正孔輸送性かつ青紫領域 ( $410-420 \text{ nm}$ ) に発光ピークを有する下記式で表される N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4-ジアミン (以下、「TPD」という)

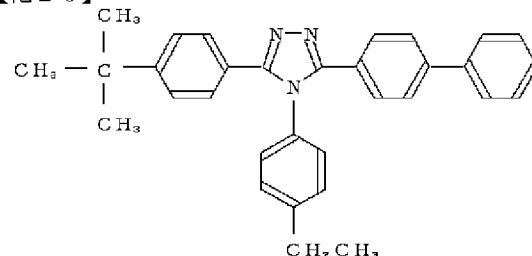
#### 【化 25】



を  $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で  $400 \text{ \AA}$  蒸着して正孔輸送性発光層 3' を形成した。

【0049】次に、キャリア再結合領域制御層 4 として、下記式、

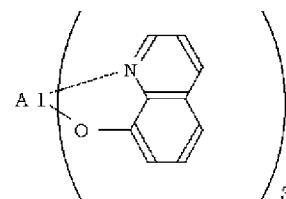
#### 【化 26】



で表される 3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール (以下「TAZ」という) を  $30 \text{ \AA}$  の厚さまで  $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で蒸着して形成した。

【0050】次に、電子輸送性かつ緑色領域 ( $520 \text{ nm}$ ) に発光ピークを有する下記式

#### 【化 27】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体 (以下「A1q」ということがある) 層を  $500 \text{ \AA}$ 、 $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で蒸着して電子輸送性発光層 5' を形成した。最後に、陰極電極 6 として Mg と Ag (1 : 1) を同じ真空中で  $2000 \text{ \AA}$  共蒸着した。発光領域は縦  $0.5 \text{ cm}$ 、横  $0.5 \text{ cm}$  の正方形形状とした。前記の有機エレクトロルミネッセンス素子において ITO を陽極、Mg : Ag を陰極として、直流電圧を印加して発光層からの発光を観察した。発光輝度はミノルタ輝度計 LS 100 にて測定した。初期特性として最高輝度  $3000 \text{ cd/m}^2$  の青緑色発光が 14 ボルトで得られた。図 8 に示した発光スペクトルから、発光中心が TPD および A1q であることを確認した。以上のことから、キャリア再結合領域制御層として 1, 2, 4-トリアゾール誘導体を挿入することで、電子輸送性発光層および正孔輸送性発光層の両キャリア輸送層から所期の発光を取り出せることを確認した。

【0051】以下に本発明の実施態様を列挙する。

1. 一对の電極間に、異なる発光色を有する電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とをキャリア再結合領域制御層を挟んで積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、素子からの発光スペクトルが可視光の青色領域、緑色領域および赤色領域を含み、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層の両方の発光が総合された発光色が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 前記キャリア再結合領域制御層が、キャリアの再結合が正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層の両方でおこるのに適した厚みを有する層である前項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

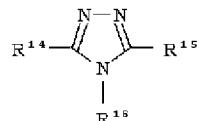
3. 前記正孔輸送性発光層および／または電子輸送性発光層が、発光の白色度を改善する色素によりドーピングされたものである前項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 電極の一方が基板で支持されたものである前項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 陽極側および／または陰極側が透明または半透明である前項1、2、3または4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. キャリア用結合領域制御層が一般式(5)

【化28】



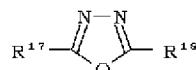
(5)

(上記式中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で示されるトリアゾール誘導体で構成されている前項1、2、3、4または5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 一般式(5)の化合物が3-(4-ビフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4トリアゾールである前項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. キャリア再結合領域制御層が一般式(6)

\* 【化29】

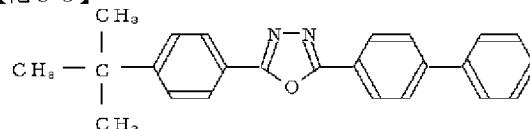


(6)

(上記式中、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は置換基を有してもよいアリール基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい)で示される1,3,4-オキサジアゾール誘導体で構成されている前項1、2、3、4または5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 一般式(6)の化合物が、式

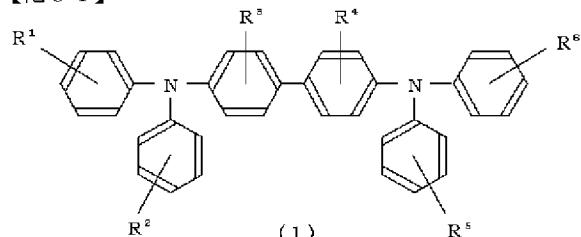
【化30】



で示される化合物である前項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(1)

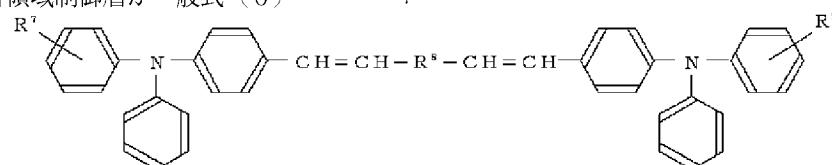
【化31】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基等を示す)で示される芳香族アミン及びその誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(2)

【化32】



(2)

(式中、R<sup>7</sup>とR<sup>9</sup>は同一でも異なっていてもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基を示し、R<sup>8</sup>は、

【化33】

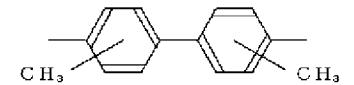
20

\*を示す)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(3)

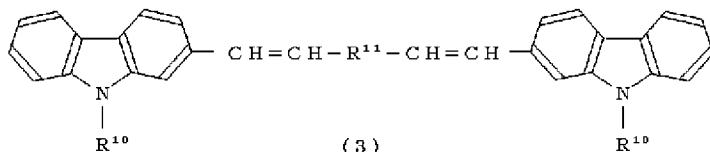
【化34】

または



10

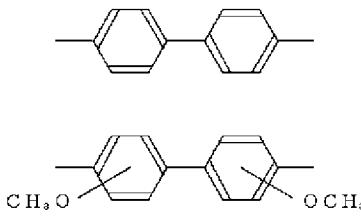
\*



(3)

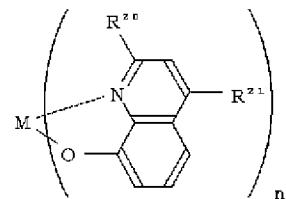
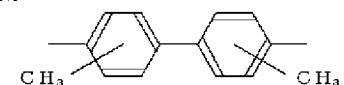
(式中、R<sup>10</sup>は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基を示し、R<sup>11</sup>は、

【化35】



20 【化37】

または

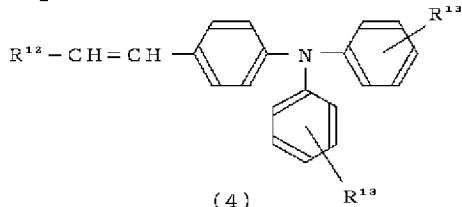


(7)

を示す)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が一般式(4)

【化36】

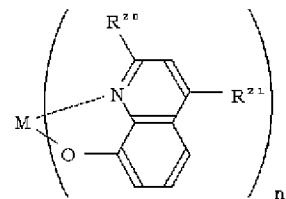


(上記式中、R<sup>12</sup>は置換基を有してもよいアリール基であり、R<sup>13</sup>は炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基である)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 正孔輸送性発光層を構成するホスト材料が真空蒸着またはスパッタリング可能な高分子である前項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の有機エレク

トロルミネッセンス素子。

15. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(7)

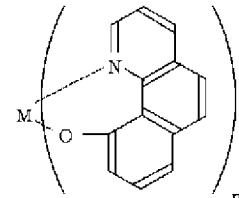


(8)

30 (上記式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基であり、それぞれ同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数で、Mは金属イオンを示す)で示される8-キノリロラトあるいはその誘導体を配位子に有する金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(8)

【化38】



(8)

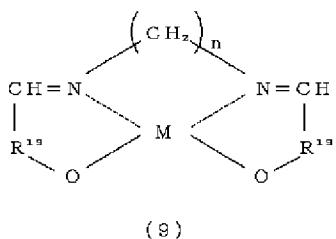
40 (上記式中、nは1～3の整数で、Mは金属イオンを示す)で示される10-ベンゾキノリノラトを配位子に有する金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機

50

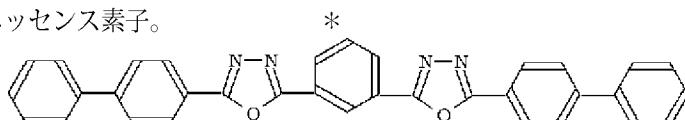
エレクトロルミネッセンス素子。

17. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(9)

【化39】

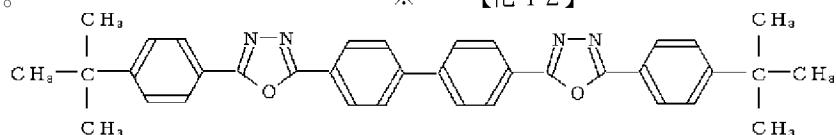


(式中、R<sup>19</sup>は置換基を有してもよいアリーレン基を示し、Mは金属イオンを示し、nは1～3の整数である)  
で示される金属錯体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



で示される化合物である前項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

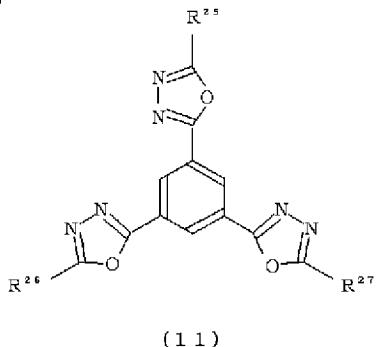
※ 【化40】



で示される化合物である前項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

21. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(11)

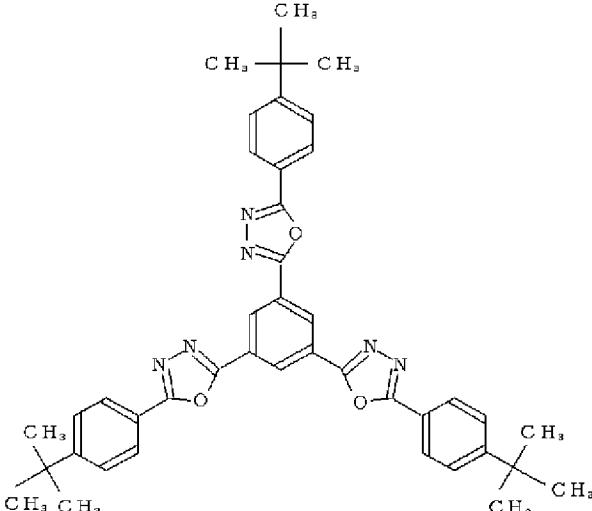
【化43】



(式中R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基を示す)で示される1、3、4-オキサジアゾール誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

22. 前記一般式(11)の化合物が式

【化44】



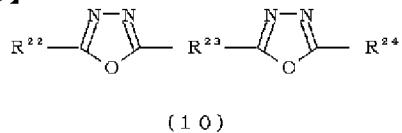
40 で示される化合物である前項21記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

23. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(12)

【化45】

\* 18. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(10)

【化40】

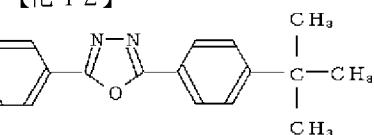


(式中R<sup>22</sup>、R<sup>24</sup>は同一でも異なっていてもよく置換基を有してもよいアリール基、R<sup>23</sup>は置換基を有してもよいアリーレン基を示す)で示される1、3、4-オキサジアゾール誘導体である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

19. 前記一般式(10)の化合物が式

【化41】

※ 【化42】

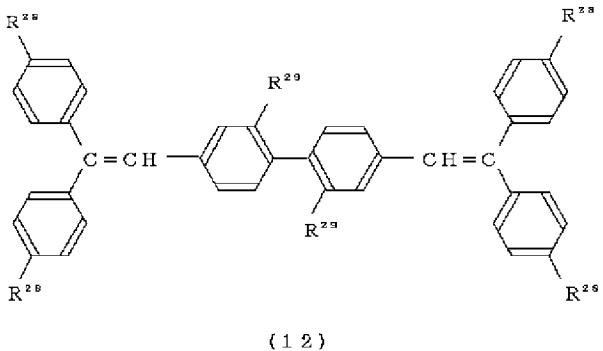


で示される化合物である前項21記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

23. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、一般式(12)

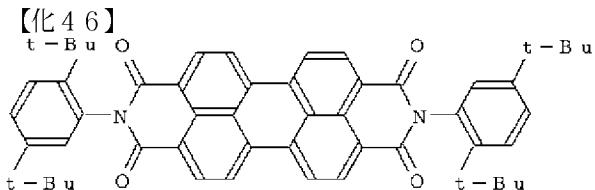
【化45】

23



(式中、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基)で示される化合物である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

24. 電子輸送性発光層を構成するホスト材料が、下記式群



で示されるペリレン誘導体の少なくとも1種である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25. 前記色素が固体状態で強い蛍光を示すレーザ用色素である前項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23または24記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

26. 前記色素がクマリン誘導体染料、アクリジン染料、シアニン染料およびキナクリドン誘導体染料による群から選ばれた少なくとも1種である前項25記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

27. 基板上に電極、正孔輸送性発光層、キャリア再結合領域制御層、電子輸送性発光層および陰極をいずれも真空蒸着法および/またはスパッタリング法により順次形成することを特徴とする前項1、2または3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製法。

【0052】

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明によれば

50 層

24

発光特性に優れた白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。本発明の白色有機エレクトロルミネッセンス素子は実用化に十分な信頼性を有し、その高い輝度から、液晶ディスプレイのバックライト、カラー・フィルターと組み合わせたフルカラーディスプレイ、表示素子、照明の分野で広く利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】同図は一般的な電子輸送性発光層と正孔輸送層からなる二層型有機エレクトロルミネッセンス素子の断面図である。この素子ではキャリア（電子と正孔）の再結合は電子輸送性発光層中に起こっている。

【図2】同図a～cは図1で示した二層型素子の正孔輸送層と電子輸送性発光層中の間にキャリア再結合領域制御層を挿入した場合のキャリアの再結合領域の状態を説明するためのものである。キャリア再結合領域制御層が厚い場合（同図c）はこの層により正孔がブロックされ、再結合は正孔輸送層中に起こる。しかし、キャリア再結合領域制御層を薄くしてゆくと、正孔がキャリア再結合領域制御層を貫通するようになり、再結合が電子輸送性発光層中でも起こり始める（同図b）。これが本発明の場合である。そして、キャリア再結合領域制御層が極端に薄い場合は、存在しない場合と同様に再結合は電子輸送性発光層のみにて起こる（同図a）。

【図3】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子の断面図である。電子輸送性発光層中の一部に発光色の異なる色素がドープしてある。

【図4】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子の発光輝度と駆動電圧を示すグラフである。

【図5】同図は本発明の実施例1で作製した三層型素子からの電界発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】同図は本発明の実施例3で作製した四層型素子の断面図である。電子輸送性発光層は二種類の異なる化合物を積層した層で構成される。

【図7】本発明者が、App1. Phys. Lett. 64, p815 (1994)に発表した有機ルミネッセンス素子の断面図である。

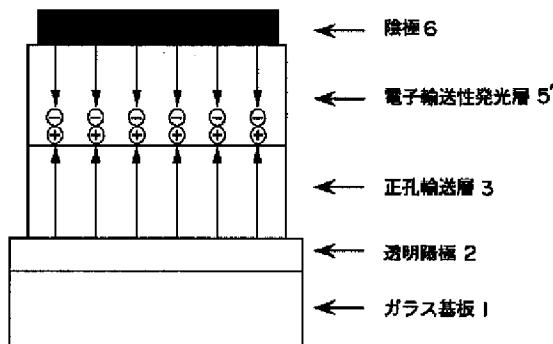
【図8】本発明の実施例4で作製した素子からの電界発光スペクトルを示す。

#### 【符号の説明】

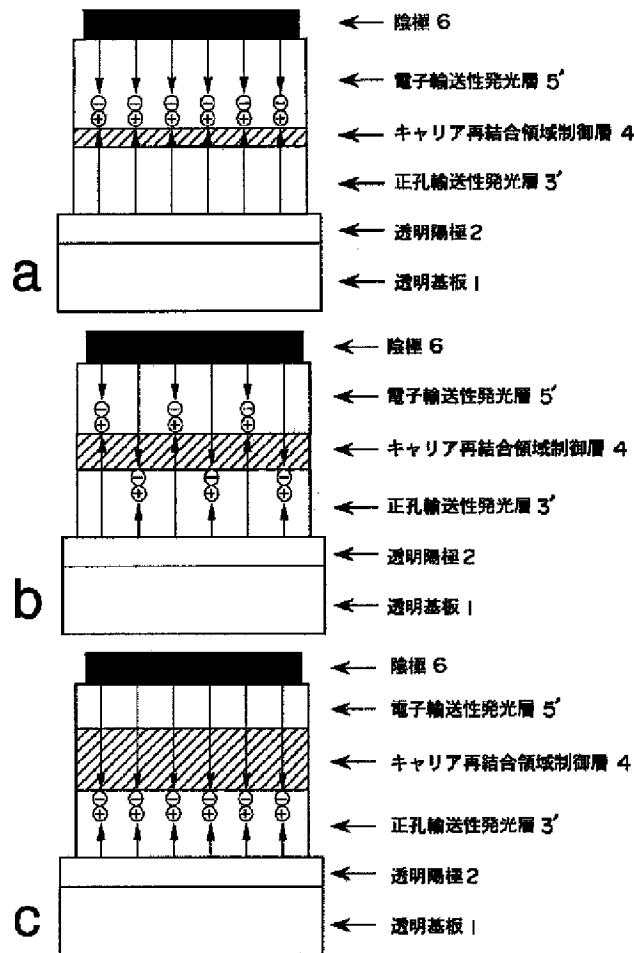
- 40 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 3' 正孔輸送性発光層
- 3'' 正孔ブロック層
- 4 キャリア再結合領域制御層
- 5 電子輸送層
- 5' 電子輸送性発光層
- 6 陰極
- 7 青、緑、赤の3種の色素をドープしたポリマー発光層

## 1.1 色素ドープ層

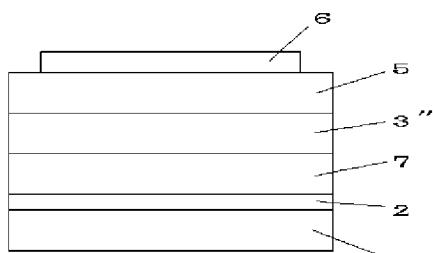
【図1】



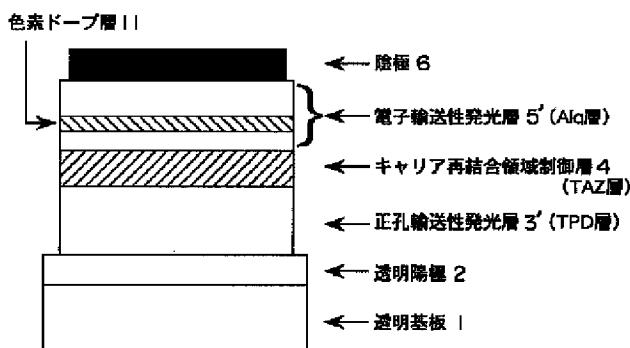
【図2】



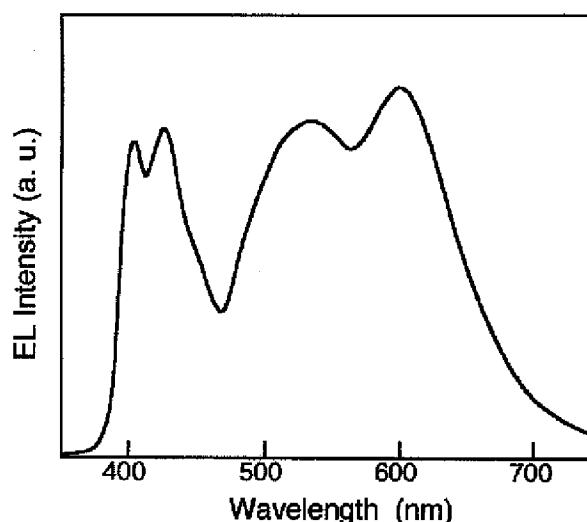
【図7】



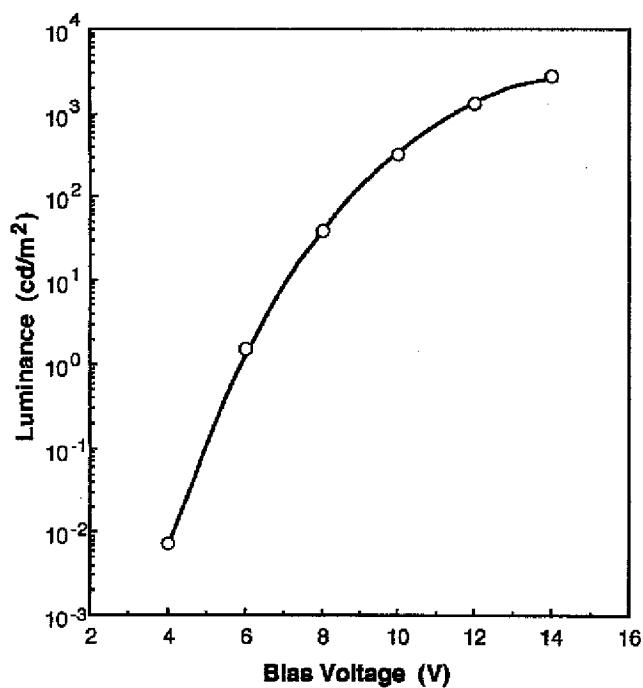
【図3】



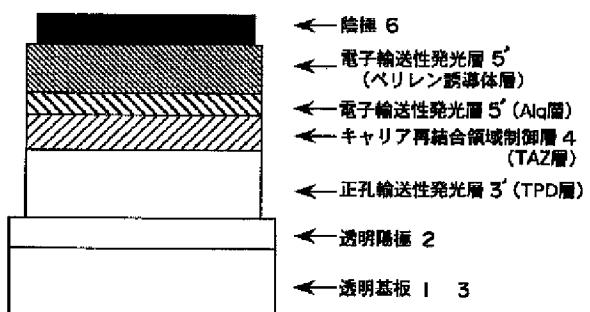
【図5】



【図4】



【図6】



【図8】

